Behandlung der quantenmechanischen Statistik mit Hilfe von Begriffsbildungen aus der Theorie der linearen Integralgleichungen

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

Genehmigt von der Philosophischen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

Von

WALTER KOFINK

aus Crispenhofen

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 1934
Tag der Promotion: 20. Juni 1935

185

Referenten: Professor Dr. E. Schrödinger
Professor Dr. Max v. Laue

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Einleitung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit zwei von einander völlig verschiedenen physikalischen Problemen; der Gesichtspunkt, unter dem sie dennoch hier vereint behandelt werden, ist ein rein mathematischer: die mathematischen Ausdrücke, auf die sie führen, - ein bestimmter Typ von Dirichlet-Reihen - sind durch eine Laplace-Transformation miteinander verbunden; dadurch vermag das eine Problem Aufschlüsse über das andere zu geben.

Der Titel der Arbeit nimmt allein auf das zweite Problem Bezug (§§ 3-6), während die Behandlung des ersten (§ 1) vorerst über die Problemstellung kaum hinausführt.

§ 1. Vorschlag, die unstetigen Integralkerne, welche die Transformationstheorie in die Quantenmechanik einführt, mit bekannten Integralkernen in Verbindung zu setzen.

Die Operatorgleichung der Quantenmechanik

$$H\Psi = E\Psi \tag{1.0}$$

zur Bestimmung der Eigenwerte E_ν und Eigenfunktionen Ψ_ν eines physikalischen Systems mit der Hamilton-Funktion

$$H(p,q) = \frac{p^2}{2m} + V(q)$$

hat mehrere mathematische Formulierungen erhalten. Die Formulierung, die man Transformationstheorie[2] nennt, schreibt Gleichung (1.0) als eine Integralgleichung mit Hilfe eines Integralkerns $K_{-1}(q,q')$ +), der zum Hamilton-Operator gehören soll:

$$\int K_{-1}(q,q')\,\Psi_\nu(q')\,dq' = E_\nu\,\Psi_\nu(q)\,. \tag{1.1}++$$

Der Integralkern

$$K_{-1}(q,q') = H\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q}, q\right)\delta(q-q') \tag{1.11}$$

wird mit der uneigentlichen Funktion $\delta(q)$ und ihren Ableitungen symbolisch konstruiert. Die Theorie der linearen Integralgleichungen bezeichnet nicht E_ν als Eigenwert der Gleichung (1.1), sondern $\frac{1}{E_\nu}$

$$\frac{1}{E_\nu}\int K_{-1}(q,q')\,\Psi_\nu(q')\,dq' = \Psi_\nu(q) \tag{1.12}$$

und zeigt, dass $K_{-1}(q,q')$ ein unstetiger Integralkern sein muss, mit Ausnahme des Sonderfalls, dass das Spektrum E_ν von (1.0) höchstens einen einzigen Häufungspunkt in 0 hat. Wir greifen jetzt den anderen Spezialfall heraus, in dem das Spektrum E_ν von (1.0) einen einzigen Häufungspunkt im Unendlichen hat, dann ist $K_{-1}(q,q')$ ein unstetiger Integralkern, aber es gibt in diesem Fall zu der andern mathematischen Formulierung von (1.0), der Schrödingerschen Differentialgleichung[4]

+) Die Bezeichnung K_{-1} wird in Gleichung (1.64) verständlich.

++) Zu integrieren ist hier und im folgenden, wenn keine Grenzen angegeben, über das Grundgebiet.

[2] Zahlen verweisen auf das Literaturverzeichnis am Schluss der Arbeit.

$$H\left(\frac{\lambda}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q}, q\right)\psi_\nu(q) = E_\nu\,\psi_\nu(q) \tag{1.2}$$

mit den dem vorliegenden physikalischen Gegenstand entsprechenden Randbedingungen, eine Integralgleichung mit stetigem symmetrischen Kern $K_1(q,q')$, der Greenschen Funktion des Eigenwertproblems:

$$E_\nu \int K_1(q,q')\,\psi_\nu(q')\,dq' = \psi_\nu(q) \tag{1.21}$$

$K_1(q,q')$ lässt sich, wenn das Grundgebiet von (1.21) endlich ist, nach dem Mercer'schen Satz[5] in die absolut und gleichmässig konvergente Bilinearreihe der Eigenfunktionen

$$K_1(q,q') = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\psi_\nu(q)\,\psi_\nu^*(q')}{E_\nu} \tag{1.3}$$

entwickeln; dann konvergiert auch $\sum_\nu \frac{1}{E_\nu}$ absolut. In anderen Fällen gilt (1.3) wenigstens noch im Sinne der Konvergenz im Mittel.

Der unstetige Kern $K_{-1}(q,q')$ enthält in der symbolischen Konstruktion (1.11) die Randbedingungen nicht, die er als Integralkern implizit enthalten sollte, und mit ihm ist (1.1) nur eine Wiederholung von (1.2), die höchstens für beiderseitig unendliches Grundgebiet Sinn hat. Wir wollen einen Kern $K_{-1}(q,q')$ konstruieren, der die Randbedingungen enthält und durch den (1.1) zu einer wirklichen Integralgleichung wird; wir beschränken uns dabei vorerst auf den eben betrachteten Fall, in welchem wir an die Greensche Funktion anknüpfen können: Zur Greenschen Funktion $K_1(q,q')$ bilden wir die Iterierten:

$$K_2(q,q') = \int K_1(q,q'')\,K_1(q'',q')\,dq'' \tag{1.4}$$

$$K_3(q,q') = \int K_2(q,q'')\,K_1(q'',q')\,dq'' \tag{1.41}$$

$$\vdots \qquad\qquad \vdots$$

$$K_n(q,q') = \int K_{n-1}(q,q'')\,K_1(q'',q')\,dq'' \tag{1.42}$$

Sie sind ebenfalls symmetrische Kerne und besitzen die Bilinearentwicklungen

$$K_n(q,q') = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\psi_\nu(q)\,\psi_\nu^*(q')}{E_\nu^n} \tag{1.5}$$

Mit Hilfe dieser Bilinearentwicklung definieren wir den "s-fach iterierten" Kern, worin $s = \sigma + i\tau$ beliebige komplexe Werte annehmen soll:

$$K_s(q,q') = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\psi_\nu(q)\,\psi_\nu^*(q')}{E_\nu^s} \tag{1.6}$$

d.h. wir interpolieren die ganzzahligen Iterierten (1.4) bis (1.42) durch (1.6). $K_s(q,q')$ gehört im Sinne der Transformationstheorie zu der Operatorengleichung

$$H^{-s}\,\psi = E^{-s}\,\psi$$

und es gilt die verallgemeinerte Iteration

$$K_{s_1+s_2}(q,q') = \int K_{s_1}(q,q'')\,K_{s_2}(q'',q')\,dq'' \tag{1.61}$$

sicher in dem Gebiet, in welchem (1.6) in s absolut und gleichmässig konvergiert; dort stellt (1.6) eine (auch) in s analytische Funktion $K(s;q,q')$ dar - wir wollen aber die Schreibweise von s als Index beibehalten, um seine Herkunft als "s-fach iterierter" Kern zu kennzeichnen.

Dieser "s-fach iterierte" Kern ist also durch das Eigenwertproblem (1.0) in einem gewissen Bereich der s-Ebene als Dirichlet-Reihe der Variable s, mit den Koeffizienten $\psi_\nu(q)\psi_\nu^*(q')$ und der Exponentenfolge $\log E_\nu$,

$$K_s(q,q') = \sum_{\nu=1}^{\infty} \psi_\nu(q)\,\psi_\nu^*(q')\,e^{-s\log E_\nu} \tag{1.62}$$

völlig bestimmt und wir vermuten, dass die analytische Funktion $K_s(q,q')$ auch <u>ausserhalb</u> des Gebiets der gleichmässigen Konvergenz von (1.62) existiert im Sinne eines verallgemeinerten Summierungsverfahrens[6] von (1.62) als "das der gleichmässigen Konvergenz".—Es gibt viele Eigenschaften, die sich nur erkennen lassen, wenn die Fortsetzung in geschlossener Form geleistet wird. Ob das gelingt, hängt ganz von Besonderheiten der Dirichlet-Reihe ab, wie das Hauptbeispiel einer solchen Fortsetzung, die Riemannsche ζ-Funktion[7], zeigt. In unserem Falle muss man zur Aufstellung einer Fortsetzung in geschlossener Form entweder aus der ganzzahligen Iterierten (1.4) bis (1.42) eine vom Iterationsprozess unabhängige Formel für den n.ten Kern ablesen oder sich der Laplace-Transformation (2.1) des § 2 bedienen, die die Summation von (1.62) auf die einer anderen Dirichlet-Reihe zurückführt. Ein so fortgesetzter "s-fach iterierter" Kern stellt für alle Eigenfunktionen $\psi_\nu(q)$ bei s = 0 die Einheit als Integralkern

$$\int K_0(q,q')\,\psi_\nu(q')\,dq' = \psi_\nu(q) \tag{1.63}$$

und bei s = -1 den Hamilton-Operator als Integralkern dar

$$\int K_{-1}(q,q')\,\psi_\nu(q')\,dq' = E_\nu\,\psi_\nu(q)\,. \tag{1.64}$$

$K_0(q,q')$ und $K_{-1}(q,q')$ sind symmetrische Kerne beider Variabler q und q'; $K_0(q,q')$ ist der Integralkern, der korrekterweise die Aufgaben der δ-Funktion der Transformationstheorie versieht.

Ein allgemeines Kriterium[18] für die Brauchbarkeit dieses Verfahrens konnte ich jedoch nicht finden. Im Spezialfall des harmonischen Oszillators gelingt es zwar, die explizite analytische Fortsetzung $K_s(x,q)$ in der ganzen S-Ebene anzugeben, aber die Integralgleichung (1.1) gilt dennoch nicht mehr im üblichen Sinn.

§ 2. Summationsverfahren für eine thermodynamisch-statistische Dirichlet-Reihe

1. Mit dem in § 1 Gleichung (1.62) definierten "s-fach iterierten" Kern mit der Exponentenfolge $\log E_\nu$ und den Koeffizienten $\psi_\nu(q)\psi_\nu^*(q')$ ($s = \sigma + i\tau$)

$$K_s(q,q') = \sum_{\nu=1}^{\infty} \psi_\nu(q)\,\psi_\nu^*(q')\,e^{-s\log E_\nu}$$

steht die Dirichlet-Reihe mit der Exponentenfolge E_ν und denselben Koeffizienten

$$S(q,q';\beta) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \psi_\nu(q)\,\psi_\nu(q')^*\,e^{-\beta E_\nu} \tag{2.0}$$

auf Grund der Mellinschen Umkehrformel[8]

$$K_s(q,q') = \frac{1}{\Gamma(s)}\int_0^\infty \beta^{s-1} S(q,q';\beta)\,d\beta \qquad \sigma > \sigma_0 \tag{2.1}$$

$$S(q,q';\beta) = \frac{1}{2\pi i}\int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \Gamma(s)\,\beta^{-s} K_s(q,q')\,ds \qquad \begin{matrix}\Re(\beta) > 0 \\ c > \sigma_0\end{matrix} \tag{2.2}$$

in wechselseitiger Beziehung; σ_0 sei die Abszisse der absolut und gleichmässigen Konvergenz von (1.62). $S(q,q;\beta)$ tritt in der thermodynamischen Statistik des Einzelpartikels auf: § 3 (3.3); die Formeln (2.1) und (2.2) vermitteln den mathematischen Zusammenhang zwischen den in § 1 und § 3 behandelten Problemen. Eine Summation von (2.0) gibt in (2.1) den s-fach iterierten Kern, eine Interpolation von $K_n(q,q')$ umgekehrt durch (2.2) $S(q,q;\beta)$.

2. Bei der Bestimmung von $S(q,q';\beta)$ ist man nicht allein auf (2.2) angewiesen; die Transformationstheorie liefert bekanntlich selbst ein Verfahren[9] dazu: mit $\beta = -\frac{2\pi i}{h}t$ ist nämlich $S(q,q';\beta)$ "Grundlösung" der Schrödingerschen zeitabhängigen Differentialgleichung

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}\,f(q,t) = H f(q,t) \tag{2.3}$$

denn sie transformiert eine etwa zur Zeit t = 0 vorgegebene Anfangsform $f_0(q)$ einer Wahrscheinlichkeitsamplitude in den Endzustand $f_t(q)$ nach der Zeit t

$$f_t(q) = \int S(q,q';\tfrac{2\pi i}{h}t)\, f_0(q')\, dq' \tag{2.31}$$

wie aus (2.0) sofort hervorgeht. Diese Grundlösung befriedigt nach der Transformationstheorie zwei Operatorengleichungen z.B. als einfachste -

$S_t(q,q') = S(q,q';-\frac{2\pi i}{h}t)$

$$q(q', \tfrac{h}{2\pi i}\tfrac{\partial}{\partial q'}; t)\, S_t(q,q') = q\, S_t(q,q') \tag{2.32}$$

$$q'(q, -\tfrac{h}{2\pi i}\tfrac{\partial}{\partial q}; t)\, S_t(q,q') = q'\, S_t(q,q') \tag{2.33}$$

deren erste die Transformation ist, welche die Endkoordinate q(q',p';t) zur Zeit t als Funktion der Anfangskoordinate q' und des Anfangsimpulses p' als Operator auf diagonale Form bringt. Die zweite ist die zeitlich umgekehrte Transformation. Die Normierung geschieht mit Hilfe von

$$\int S_t(q,q')\, S_t^*(q,q'')\, dq = \delta(q'-q'').$$

Dieses Verfahren verlangt nur die Lösung einer Differentialgleichung und ist von grosser mathematischer Tragweite, denn es gestattet, Summenfunktionen für Dirichlet-Reihen des Typus (2.0) zu berechnen; allerdings ist seine praktische Anwendbarkeit auf Eigenwertprobleme mit beiderseitig unendlichem Grundgebiet beschränkt - wenn man eine exakte Lösung haben will; bei endlichem Grundgebiet werden die Operatoren q(q',p';t) und q'(q,p; t) unübersehbar kompliziert und die Lösbarkeit von (2.32) und (2.33) geht verloren; siehe dazu (5.24)

3. Wenn das Verfahren der Transformationstheorie zur Herstellung der exakten Summe von (2.0), d.h. Zurückführung auf bekannte Funktionen, versagt, also im Falle des im Sinne der Transformationstheorie unnatürlichen, endlichen Grundgebiets, können wir an die Theorie der Integralgleichungen anknüpfend $S(q,q';\beta)$ als ein Fourier-Integral darstellen: Die Lösung[5] einer Integralgleichung mit dem Kern (1.21)

$$\chi(q) = \varphi(q) - E\int K_1(q,q')\,\varphi(q')\,dq'$$

gelingt mit Hilfe der Resolvente

$$K(q,q';E) = K_1(q,q') + E\,K_2(q,q') + E^2 K_3(q,q') + \cdots \tag{2.4}$$

als Kern der reziproken Integralgleichung $\varphi(q) = \chi(q) + E\int K(q,q';E)\chi(q')\,dq'$.

Für die Resolvente gilt die Bilinearentwicklung nach den Eigenfunktionen

$$K(q,q';E) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\psi_\nu(q)\,\psi_\nu^*(q')}{E_\nu - E} \tag{2.41}$$

wenn wir die frühere Annahme eines diskreten Spektrums E_ν von (1.2) mit einem einzigen Häufungspunkt im Unendlichen wieder machen. (2.41) gilt im Sinne gleichmässiger oder mittlerer Konvergenz, je nachdem die Bilinearreihe für $K_1(q,q')$ gleichmässig oder nur im Mittel konvergiert.

Mit der Fourier-Transformation

$$\frac{1}{2\pi}\int \frac{e^{iE\beta}}{E_\nu + iE}\,dE = \begin{cases} e^{-E_\nu\beta} & \text{für } \beta > 0 \\ 0 & \text{„ } \beta < 0 \end{cases} \tag{2.42}$$

wird

$$S(q,q';\beta) = \sum_{\nu=1}^{\infty} e^{-E_\nu\beta}\,\psi_\nu(q)\,\psi_\nu^*(q') \tag{2.43}$$

$$= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{iE\beta} \sum_\nu \frac{\psi_\nu(q)\,\psi_\nu^*(q')}{E_\nu + iE}\,dE \tag{2.44}$$

$$= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} K(q,q';-iE)\,e^{iE\beta}\,dE \qquad \beta > 0 \tag{2.45}$$

Die Gültigkeit von (2.45) scheint auch im Falle blosser Konvergenz im Mittel von (2.41) erhalten zu bleiben, wenn dem Zwischenglied (2.44) nur formale Bedeutung zukommt.

§ 3. Statistische Thermodynamik eines idealen Gases im äusseren Feld nach der Quantenmechanik

Im thermodynamischen Gleichgewicht befindet sich ein ideales Gas von n Partikeln in einem "Gemisch" von Energiezuständen, über welches wir zwei schon vielfältig gerechtfertigte Annahmen[10,3] machen. Die erste thermodynamische lautet: $e^{-E_\nu/kT}$ ist die relative Wahrscheinlichkeit, mit der der Energiezustand E_ν (E_ν Gesamtenergie von n Partikeln) von dem Gase im thermodynamischen Gleichgewicht bei der Temperatur T angenommen wird. Die zweite quantenmechanische ist: Die Energiezustände E_ν sind zu berechnen aus der Eigenwertgleichung

$$H(q_1 \cdots q_n\,;\, p_1 \cdots p_n)\;\phi_\nu(q_1 \cdots q_n) = E_\nu\,\phi_\nu(q_1 \cdots q_n)$$

des quantenmechanischen Mehrkörperproblems; $|\phi_\nu(q_1 \cdots q_n)|^2$ stellt die Wahrscheinlichkeit dar, das Gas im Energiezustand E_ν so verteilt vorzufinden, dass e i n Partikel bei q_1, e i n e s bei q_2, usw. vorzufinden ist; als zuverlässige $\phi_\nu(q_1 \cdots q_n)$ werden je nachdem, ob Boltzmann -, Bose- oder Fermische Auswahl der Eigenfunktionen verwendet wird, alle, die symmetrischen oder die antisymmetrischen Eigenfunktionen betrachtet.

Dann ist die relative Wahrscheinlichkeit, dass das Gas im thermodynamischen Gleichgewicht bei der Temperatur T und in allen möglichen Energiezuständen so verteilt sei, dass sich ein Partikel bei q_1, eines bei q_2, ..., eines bei q_n aufhält

$$W(q_1 \cdots q_n, T) = \sum_\nu e^{-E_\nu/kT}\,|\phi_\nu(q_1, q_2 \cdots q_n)|^2 \tag{3.0}$$

(Dabei wären im Falle eines Gasgefässes von mehr als einer Dimension unter q_1 alle Koordinaten des ersten Partikels zu verstehen usw.)

Insbesondere ist danach die relative Wahrscheinlichkeit, ein Partikel des Gases bei $q_1 = q$ vorzufinden, während die n-1 anderen, die mit dem ersten zusammen das Gas von n Partikeln bilden, irgendwie

verteilt sein mögen, d.h. die relative Dichte des Gases bei $q_1 = q$

$$\omega(q,T) = \underbrace{\int\cdots\int}_{n-1} \sum_\nu e^{-E_\nu/kT} \left|\phi_\nu(q, q_1 q_2 \cdots q_n)\right|^2 dq_2 dq_3 \cdots dq_n \qquad (3.1)$$

und die absolute Wahrscheinlichkeit desselben Ereignisses, d.h. die auf 1 normierte Dichte in der Höhe q

$$\omega(q,T) = \frac{\omega(q,T)}{\int \omega(q,T)\, dq} \,. \qquad (3.11)$$

$$\int \omega(q,T)\, dq = Z(T) = \sum_\nu e^{-E_\nu/kT} \qquad (3.12)$$

bedeutet die Zustandssumme des Gases. Die Anzahl der Partikel zwischen q und q +dq bei der Temperatur T und der Gesamtzahl n von Gaspartikeln ist schliesslich

$$n(q,T)\, dq = n\, \omega(q,T)\, dq \,. \qquad (3.13)$$

Dies gilt gleichermassen für Boltzmann-, Bose- oder Fermi-Statistik. Die zeitlichen Schwankungen, denen (3.0) bis (3.12) eigentlich unterworfen sind, wurden durch die nur den "Endzustand" des thermodynamischen Gleichgewichts des Gases beschreibende Art der zweiten Annahme unterdrückt; es wurden dort nur Energiezustände, aber keine Uebergänge vom einen zum andern Zustand berücksichtigt, weil wir uns hier bloss für das thermodynamische Gleichgewicht interessieren wollen. Dazu haben wir über die zeitlich ausserordentlich rasch periodischen Uebergänge gemittelt, wodurch ihr Einfluss verschwindet[10] . Dem Ausdruck (3.1) entspricht in der Boltzmann-Statistik mit Hilfe der klassischen Mechanik für ein Gas in einem Feld mit dem Potential V(q) der einfache Boltzmannsche Ausdruck

$$\omega_{kl}(q,T) = \frac{1}{h^f} (2\pi m kT)^{f/2} e^{-\frac{V(q)}{kT}} \qquad (3.2)$$

f bedeutet die Anzahl der Freiheitsgrade des Einzelpartikels, die im Falle von nur translatorischen Freiheitsgraden gleich der Dimensionszahl des Gasgefässes ist. Wir nehmen von nun ab ein e i n d i m e n s i o n a l e s Gas, in dem das Potential V(q) herrsche und führen dafür den Ausdruck (3.1) für alle Statistiken auf den Fall des Einzelpartikels zurück. Der Faktor $1/h^f$ stattet den klassischen Ausdruck mit dem richtigen Proportionalitätsfaktor aus, um die Korrespondenz zum quantenmechanischen Ausdruck vollkommen zu machen.

2. Wir betrachten zunächst ein Gas, das nur aus einem Partikel besteht. Für dieses ist die relative Wahrscheinlichkeit $W_1(q,T)$ nach (3.0), sich bei der Temperatur T zwischen q und q + dq aufzuhalten (mit $\beta = \frac{1}{kT}$)

$$\omega_1(q,T) = \sum_\mu e^{-\beta E_\mu} \left|\psi_\mu(q)\right|^2 = S(q,q;\beta) \qquad (3.3)$$

wobei hier und von jetzt ab durchweg im Gegensatz zu § 3,1 E_μ immer die Energiezustände des Einzelpartikel bedeutet und $\psi_\mu(q)$ die zugehörige Eigenfunktion, beide aus (1.2) mit $H(p,q) = \frac{p^2}{2m} + V(q)$ gewonnen.

Der Index an W in (3.3) soll die Zahl der Partikel andeuten. Die Funktion (3.3) ist mit (2.0) der "statistischen Dirichlet-Reihe" identisch für q' = q. Nach (2.45) bezw. nach (2.2) ist dann

$$\omega_1(q,T) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} K(q,q;-iE)\, e^{iE\beta}\, dE \qquad \beta > 0 \qquad (3.31)$$

$$= \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \Gamma(s)\, \beta^{-s}\, K_S(q,q)\, ds \qquad \begin{matrix}\beta>0\\ c>\sigma_0\end{matrix} \qquad (3.32)$$

wenn das Verfahren (2.35) der Transformationstheorie versagt. Die Zustandssumme eines Partikels ist nach (3.12)

$$Z_1(T) = \sigma(\beta) = \int S(q,q;\beta)\, dq \tag{3.4}$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int\int_{-\infty}^{+\infty} K(q,q;-iE)\, e^{iE\beta}\, dE\, dq \tag{3.41}$$

$$= -\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{iE\beta} \frac{D'(-iE)}{D(-iE)}\, dE\,. \tag{3.42}$$

Gleichung (3.42) folgt aus (3.41) mit Hilfe von (2.41), denn danach gilt

$$\int K(q,q;E)\, dq = \sum_\mu \frac{\int |\psi_\mu(q)|^2 dq}{E_\mu - E} = \sum_\mu \frac{1}{E_\mu - E} = -\frac{D'(E)}{D(E)}\,, \tag{3.43}$$

wobei D (E) die ganze Transzendente

$$D(E) = \prod_\mu \left(1 - \frac{E}{E_\mu}\right) \tag{3.44}$$

bedeutet, sie ist diejenige Funktion von E, welche die Eigenwerte von (1.2) in unserem Fall liefert (Eigenwertgleichung)

$$D(E_\mu) = 0 \tag{3.45}$$

und umgekehrt aus den Eigenwerten entsprechend (3.44) konstruierbar. Die Form (3.44) von D (E) ist richtig, wenn $\sum \frac{1}{E_\mu}$ konvergiert; in anderen Fällen müssen noch konvergenzerzeugende Faktoren hinzugefügt werden, z.B. im Fall (6.1) – Gleichung (3.42) eignet sich zur exakten Berechnung von $\sigma(\beta)$; dabei ist es vorteilhaft, $\frac{D'(-iE)}{D(-iE)}$ in eine semikonvergente Reihe nach Potenzen von $\frac{1}{(iE)^\gamma}$ zu entwickeln (γ eine geeignete Zahl), welche sich gliedweise fourier-transformieren lässt, während $\frac{D'(-iE)}{D(-iE)}$ als Potenzreihe in Potenzen von i E entwickelt, gliedweise fourier-transformiert, eine unendliche Folge singulärer Funktionen $(\delta(\beta), \delta'(\beta), \delta''(\beta) \cdots)$ gibt, die sinnlos ist.

Mit S(q,q;ß) aus (3.31) und $\sigma(\beta)$ aus (3.42) ist dann die absolute Wahrscheinlichkeit, unser Partikel bei der Temperatur T zwischen q u. q+dq vorzufinden nach (3.11):

$$\omega_1(q,T)\, dq = \frac{S(q,q;\beta)}{\sigma(\beta)}\, dq\,. \tag{3.5}$$

3. Bei einem (eindimensionalen) Gas von n Partikeln bezeichnen wir die Koordinaten der n Partikel mit $q_1, q_2 \cdots q_i \cdots q_n$, die Energieniveaus des i.Einzelmoleküls mit E_{μ_i} – sie besitzen alle ein (das gleiche) Energiespektrum mit einem Häufungspunkt im Unendlichen wie bisher –. Im Gegensatz zur Statistik des Einzelmoleküls gibt ein Gas von vielen Molekülen die Möglichkeit mehrerer Statistiken durch geeignete Auswahl unter seinen Eigenfunktionen. E i n Energiezustand

$$E_{\mu_1\mu_2\cdots\mu_n} = E_{\mu_1} + E_{\mu_2} + \cdots + E_{\mu_n} \qquad \mu_1 \neq \mu_2 \neq \cdots \neq \mu_n \tag{3.6}$$

des Gesamtgases von n Partikeln besitzt n ! zueinander orthogonale Eigenfunktionen $\phi^{(1)}_{\mu_1\mu_2\cdots\mu_n}(q_1\cdots q_n)$, $\phi^{(2)}_{\mu_1\mu_2\cdots\mu_n}(q_1\cdots q_n)$, $\cdots\cdots$ $\phi^{(n!)}_{\mu_1\mu_2\cdots\mu_n}(q_1\cdots q_n)$ von welchen jede eine Linearkombination aller n ! Permutationen der q_i in den ebenfalls zueinander orthogonalen - Produkten

$$\psi_{\mu_1}(q_1)\,\psi_{\mu_2}(q_2)\cdots\psi_{\mu_n}(q_n) = \phi^{(\alpha)}_{\mu_1\mu_2\cdots\mu_n}(q_1\cdots q_n) \qquad \alpha = 1,\cdots n!$$

bezeichnet. Für $\phi_\nu(q_1\cdots q_n)$ – ν bedeutet die Gesamtheit der Indices $\mu_1\mu_2\cdots\mu_n$ – in Gleichung (3.0) wählen wir wie üblich[4] im Falle der Boltzmann-

Statistik alle, noch richtig zu normierende Linearkombinationen $\phi_\nu^{(1)} \cdots \phi_\nu^{(n!)}$, im Falle der Bose-Statistik nur die symmetrische, im Falle der Fermistatistik nur die antisymmetrische Linearkombination aus; diese Auswahl stellt die Begriffe der quantenmechanischen "Boltzmann"-, "Bose" bzw. Fermi"-Statistik präzis fest.

Die Eigenfunktionen $\phi^{(1)}_{\mu_1 \cdots \mu_n} \cdots \phi^{(n!)}_{\mu_1 \cdots \mu_n}$ mögen normiert sein, dann ist die Determinante der Koeffizienten, mit deren Hilfe sich die Linearkombinationen $\phi^{(1)}_{\mu_1 \cdots \mu_n} \cdots \phi^{(n!)}_{\mu_1 \cdots \mu_n}$ aus den $\overline{\phi^{(1)}_{\mu_1 \cdots \mu_n}} \cdots \overline{\phi^{(n!)}_{\mu_1 \cdots \mu_n}}$ aufbauen, orthogonal und die in Gleichung (3.0) im Falle der Boltzmannstatistik vorkommende Quadratsumme

$$|\phi^{(1)}|^2 + |\phi^{(2)}|^2 + \cdots + |\phi^{(n!)}|^2 = |\overline{\phi^{(1)}}|^2 + |\overline{\phi^{(2)}}|^2 + \cdots + |\overline{\phi^{(n!)}}|^2$$

ist unabhängig von dem verwendeten System von orthogonalen Eigenfunktionen; wir wählen das einfachste System $\phi^{(1)}, \phi^{(2)} \cdots \phi^{(n!)}$. Wenn sich unter den n Eigenwerten der Einzelpartikel, deren Summe (3.6) den Eigenwert der Gesamtheit bildet, m_1 gleiche E_{μ_α}, m_2 gleiche E_{μ_β}, m_3 gleiche E_{μ_γ} usw. befinden, so gibt es zu ihm nur (den Polynominalfaktor)

$$\frac{n!}{m_1!\, m_2!\, m_3! \cdots} = n!\, \gamma_{\underbrace{\mu_\alpha \mu_\alpha \cdots \mu_\alpha}_{m_1}, \underbrace{\mu_\beta \cdots \mu_\beta}_{m_2}, \cdots \mu_n} \tag{3.61}$$

zueinander orthogonale Eigenfunktionen. Im Falle der Boltzmann-Statistik ist also Gleichung (3.0)

$$W(q_1 q_2 \cdots q_n; \beta) = \sum' \sum' \cdots \sum_{\mu_1 \geq \mu_2 \geq \cdots \geq \mu_n} e^{-\beta(E_{\mu_1} + E_{\mu_2} + \cdots + E_{\mu_n})} \cdot \gamma_{\mu_1 \cdots \mu_n} \sum_P |\psi_{\mu_1}(q_1)|^2 |\psi_{\mu_2}(q_2)|^2 \cdots |\psi_{\mu_n}(q_n)|^2 \tag{3.62}$$

wobei P Summation über alle n! Permutationen der q_i bedeutet ohne Rücksicht auf evtl. gleiche μ_i; den Faktor $\gamma_{\mu_1 \cdots \mu_n}$ aber bewirkt die der Quantenmechanik natürliche Ununterscheidbarkeit von Partikeln in gleichen Zuständen auch im Falle der Boltzmann-Statistik. (3.62) lässt sich umformen in

$$W(q_1 q_2 \cdots q_n; \beta) = \Big[\sum_{\mu=1}^{\infty} e^{-\beta E_\mu} |\psi_\mu(q_1)|^2\Big] \Big[\sum_{\mu=1}^{\infty} e^{-\beta E_\mu} |\psi_\mu(q_2)|^2\Big] \cdots \Big[\sum_{\mu=1}^{\infty} e^{-\beta E_\mu} |\psi_\mu(q_n)|^2\Big] \tag{3.63}$$

oder nach (3.3)

$$\prod_{i=1}^{n} S(q_i, q_i; \beta). \tag{3.64}$$

Die relative Dichte (3.1) des Gases von n Partikeln ist $W_n(q; \beta) = S(q, q; \beta) \cdot \int\int\cdots\int_{i=2}^{n} S(q_i, q_i; \beta)\, dq_i = [\sigma(\beta)]^{n-1} S(q, q; \beta)$ (3.65)

und die auf 1 normierte Dichte

$$\omega_n(q, \beta) = \frac{S(q, q; \beta)}{\sigma(\beta)} \tag{3.66}$$

wird unabhängig von der Gesamtzahl n der vorhandenen Gaspartikel gleich dem entsprechenden Ausdruck (3.5) für ein Einzelpartikel; jedes Partikel ist von der Existenz der (n-1) anderen völlig unabhängig. Die Zustandssumme für n Partikel nach der Boltzmann-Statistik ist (3.12)

$$\sigma_n(\beta) = \int \omega_n(q, \beta)\, dq = [\sigma(\beta)]^n \tag{3.67}$$

wobei $\sigma(\beta)$ die Zustandssumme (3.4) des Einzelmoleküls bedeutet.

4. Im Falle der Bose- bezw. Fermi-Statistik wird die in (3.0) charakterisierte relative Wahrscheinlichkeit - im folgenden mit W_B bezw. W_F

b ezeichnet - für n Partikel, durch Verwendung der symmetrischen bezw. antisymmetrischen Eigenfunktionen allein:

$$W^{B.}_{F.}(q_1 \cdots q_n;\beta) = \frac{1}{n!} \sum_{\mu_1 \geq \mu_2 \geq} \cdots \sum_{\geq \mu_n} e^{-\beta(E_{\mu_1} + E_{\mu_2} + \cdots + E_{\mu_n})}$$

$$\cdot\, \gamma_{\mu_1 \mu_2 \cdots \mu_n} \left| \left[\sum_{P} (-1)^{P} \psi_{\mu_1}(q_1)\, \psi_{\mu_2}(q_2) \cdots \psi_{\mu_n}(q_n) \right] \right|^2 . \qquad (3.7)$$

P bedeutet wieder Permutation aller q_i; im Falle der Fermi-Statistik fallen alle Summanden, für die zwei Eigenwerte gleich sind, weg; dies ist evident, wenn man sich erinnert, dass $\sum_P (-1)^P \psi_{\mu_1}(q_1) \cdots \psi_{\mu_n}(q_n)$ nichts anderes als die Determinante $\det |\psi_{\mu_i}(q_k)|$ bedeutet, worin das Gleichsein zweier Eigenwerte $\mu_i = \mu_j$ zwei Zeilen der Determinante $\det |\psi_{\mu_i}(q_k)|$ gleichmacht. Für die Fermi-Statistik sind daher die $\gamma_{\mu_1 \cdots \mu_n}$ ohne Bedeutung $-(\gamma_{\mu_1 \cdots \mu_n} = 1 \quad \mu_1 \neq \mu_2 \neq \cdots \neq \mu_n)-$, der Normierungsfaktor ist durchweg $\frac{1}{n!}$; im Falle der Bose-Statistik jedoch tragen ausser den quadratischen Gliedern auch in (3.7) noch doppelte Produkte zur Normierung bei, sobald über Gruppen gleicher Eigenwerte unter den E_{μ_i} summiert wird. (3.7) lässt sich umformen in

$$W^{B.}_{F.}(q_1 \cdots q_n;\beta) = \frac{1}{n!} \begin{vmatrix} S(q_1,q_1;\beta) & S'(q_1,q_2;\beta) & \cdots & S'(q_1,q_n;\beta) \\ S'(q_2,q_1;\beta) & S'(q_2,q_2;\beta) & \cdots & S'(q_2,q_n;\beta) \\ S'(q_3,q_1;\beta) & \vdots & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ S'(q_n,q_1;\beta) & S'(q_n,q_2;\beta) & \cdots & S(q_n,q_n;\beta) \end{vmatrix} \qquad (3.71)$$

worin $S(q_1, q_1; \beta) = W_1(q, \beta)$ die Bedeutung (3.3) der statistischen Summe für das Einzelmolekül besitzt, dieselbe Bedeutung, welche hier (3.71) $W^B_F(q_1 \ldots q_n; \beta)$ für n Moleküle nach der Bose- bezw. Fermi-Statistik hat. Die Bedeutung der Determinante in (3.71) ist die einer gewöhnlichen Determinante im Fall "F" der Fermi-Statistik; im Falle "B" der Bose-Statistik hat man nach ihrer Entwicklung überall die auftretenden negativen Vorzeichen durch positive zu ersetzen; dieser Sachverhalt wird durch B und F an der Determinante symbolisiert. Wir führen zum Beweis von (3.71) durch Verdoppelung der Variabeln in (3.71) den Integralkern

$$W^{B.}_{F.}(q_1 \cdots q_n; q_1' \cdots q_n';\beta) = \frac{1}{n!} \sum_{P'} (-1)^{P'} S(q_1,q_1';\beta)\, S'(q_2,q_2';\beta) \cdots S(q_n,q_n';\beta) \qquad (3.72)$$

ein, wobei P' Permutation aller zweiten Variabeln q_i' bedeutet; (3.72) ist umgeformt mit (3.3)

$$W^{B.}_{F.}(q_1 \cdots q_n; q_1' \cdots q_n';\beta) = \frac{1}{n!} \sum_{P'} (-1)^{P'} \left\{ \sum_{\mu_1=1}^{\infty} e^{-\beta E_{\mu_1}} \psi_{\mu_1}(q_1)\, \psi^*_{\mu_1}(q_1') \cdot \sum_{\mu_2=1}^{\infty} e^{-\beta E_{\mu_2}} \psi_{\mu_2}(q_2)\, \psi^*_{\mu_2}(q_2') \cdot \right.$$

$$\left. \cdots \sum_{\mu_n=1}^{\infty} e^{-\beta E_{\mu_n}} \psi_{\mu_n}(q_n)\, \psi^*_{\mu_n}(q_n') \right\}$$

$$= \frac{1}{n!} \sum_{P'} (-1)^{P'+1} \sum_{\mu_1 \geq \mu_2 \geq \cdots \geq \mu_n} e^{-\beta(E_{\mu_1} + E_{\mu_2} + \cdots + E_{\mu_n})}$$

$$\cdot \delta_{\mu_1 \cdots \mu_n} \sum_{\overline{P}} \psi_{\mu_1}(q_1) \psi^*_{\mu_1}(q_1') \psi_{\mu_2}(q_2) \psi^*_{\mu_2}(q_2') \cdots \psi_{\mu_n}(q_n) \psi^*_{\mu_n}(q_n') \quad (3.73)$$

wobei $\overline{P}$ immer auf gestrichene und ungestrichene Variable z u s a m m e n wirkt, indem jede Permutation $\overline{P}$ sowohl q_i durch q_k, als auch q_i' durch q_k' ersetzt; Aenderung der Reihenfolge der Summanden in (3.73) ergibt

$$W^{B.}_{F.}(q_1 \cdots q_n; q_1' \cdots q_n'; \beta) = \frac{1}{n!} \sum_{\mu_1 \geq \mu_2 \geq \cdots \geq \mu_n} e^{-\beta(E_{\mu_1} + E_{\mu_2} + \cdots + E_{\mu_n})} \delta_{\mu_1 \cdots \mu_n}$$

$$\cdot \sum_{P}^{(+1)} (-1)^P \psi_{\mu_1}(q_1) \psi_{\mu_2}(q_2) \cdots \psi_{\mu_n}(q_n)$$

$$\cdot \sum_{P'}^{(+1)} (-1)^{P'} \psi^*_{\mu_1}(q_1') \psi^*_{\mu_2}(q_2') \cdots \psi^*_{\mu_n}(q_n') \quad (3.74)$$

Für $q_i' = q_i$ geht (3.72) in (3.71) und (3.74) in (3.7) über. Integralkerne der Gestalt (3.72) im Fermi-Fall treten wiederum in der Fredholm'schen Theorie der linearen Integral-Gleichungen auf; $W_F(q_1 \ldots q_n; q_1' \ldots q_n'; \beta)$ heisst dort "nter zu $S(q, q'; \beta)$ assoziierter Kern"[12]. $S(q, q'; \beta)$ besitzt die $\psi_\mu(q)$ als Eigenfunktionen, als Eigenwerte $e^{\beta E_\mu}$. $W_F(q_1 \ldots q_n; q_1' \ldots q_n'; \beta)$ besitzt die (normierten) antisymmetrischen Eigenfunktionen

$$\frac{1}{n!} \sum_{P} (-1)^P \psi_{\mu_1}(q_1) \psi_{\mu_2}(q_2) \cdots \psi_{\mu_n}(q_n)$$

und die Eigenwerte $e^{\beta(E_{\mu_1} + E_{\mu_2} + \cdots + E_{\mu_n})}$.
Dies bestätigt die Schlüsse (3.72 bis 3.74).

WB ist der entsprechende Kern für die symmetrischen Eigenfunktionen des n-Körperproblems; wir verwenden dies bei den folgenden Umformungen (3.8).

Die relative Wahrscheinlichkeit (3.1), ein Partikel des Gases bei $q_1 = q$ vorzufinden, während die n - 1 anderen irgendwie verteilt sein mögen, ist dann in der Bose- und Fermi-Statistik nach der Quantenmechanik

$$\omega_n(q_1|\beta)^{B.}_{F.} = \frac{1}{n!} \underbrace{\int\int \cdots \int}_{n-1} \begin{vmatrix} S(q\,q;\beta) & S(q\,q_2;\beta) & \cdot & \cdot & S(q, q_n;\beta) \\ S(q_2 q;\beta) & S(q_2 q_2;\beta) & \cdot & \cdot & S(q_2, q_n;\beta) \\ S(q_3 q;\beta) & S(q_3 q_2;\beta) & \cdot & \cdot & S(q_3, q_n;\beta) \\ \vdots & \vdots & & & \\ S(q_n q;\beta) & S(q_n q_2;\beta) & \cdot & \cdot & S(q_n, q_n;\beta) \end{vmatrix} dq_2\, dq_3 \cdots dq_n$$

$$(3.8) \qquad = \frac{1}{n!}^{B.}_{F.} \begin{vmatrix} S(q,q;\beta) & n-1 & 0 & \cdot & \cdot & 0 & 0 \\ S(q,q;2\beta) & \sigma(\beta) & n-2 & \cdot & \cdot & 0 & 0 \\ S(q,q;3\beta) & \sigma(2\beta) & \sigma(\beta) & \cdot & \cdot & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ S(q,q;(n-2)\beta) & \sigma([n-3]\beta) & \sigma([n-4]\beta) & \cdot & \cdot & 2 & 0 \\ S(q,q;(n-1)\beta) & \sigma([n-2]\beta) & \sigma([n-3]\beta) & \cdot & \cdot & \sigma(\beta) & 1 \\ S(q,q;n\beta) & \sigma([n-1]\beta) & \sigma([n-2]\beta) & \cdot & \cdot & \sigma(2\beta) & \sigma(\beta) \end{vmatrix}$$

Darin haben $S(q, q; \beta)$ und $\sigma(\beta)$ die Bedeutungen der relativen Dichte und der Zustandssumme des Einzelpartikels. Die Zustandssumme für das Bose- und Fermi-Gas ist

$$\sigma_n(\beta)^{B.}_{F.} = \int \omega_n(q,\beta)^{B.}_{F.}\, dq = \frac{1}{n!} \begin{vmatrix} \sigma(\beta) & n-1 & 0 & 0 & 0 \\ \sigma(2\beta) & \sigma(\beta) & n-2 & 0 & 0 \\ \sigma(3\beta) & \sigma(2\beta) & \sigma(\beta) & 0 & 0 \\ & & & & \\ \sigma([n-2]\beta) & \sigma([n-3]\beta) & \sigma([n-4]\beta) & 2 & 0 \\ \sigma([n-1]\beta) & \sigma([n-2]\beta) & \sigma([n-3]\beta) & \sigma(\beta) & 1 \\ \sigma(n\beta) & \sigma([n-1]\beta) & \sigma([n-2]\beta) & \sigma(2\beta) & \sigma(\beta) \end{vmatrix} \qquad (3.81)$$

Im Fermi-Falle stellt (3.81) nach der bekannten[13] Newton'schen Formel den n-ten Koeffizienten einer algebraischen Gleichung (hier unendlich hohen Grades) als Funktion der Potenzsummen ihrer Wurzeln dar; die Wurzeln sind hier $e^{-\beta E_\mu}$ und die Potenzsummen $\sigma(n\beta) = \sum_\mu e^{-n\beta E_\mu}$ – dies ist ein vom vorhergehenden independenter Beweis von (3.81), denn unsere Zustandssumme ist bis auf das Vorzeichen nichts anderes als ein solcher Koeffizient. Mit (3.8) und (3.81) ist dann nach (3.11) die auf 1 normierte Dichte (3.82) und nach (3.13) die Anzahl der Partikel zwischen q und q + dq bei der Temperatur T für die Bose- und Fermi-Statistik bestimmt. Im Gegensatz zur Boltzmann-Statistik von vielen Partikeln hängen diese Ausdrücke von der Gesamtzahl n der vorhandenen Gaspartikel ab:

$$\omega_n(q,\beta)^{B.}_{F.} = \frac{\omega_n(q,\beta)^{B.}_{F.}}{\sigma_n(\beta)^{B.}_{F.}} \qquad (3.82)$$

In den Determinanten (3.8) und (3.81) ändert sich beim Uebergang von hohen zu niederen Temperaturen, d.h. von kleinen β auf grosse, die Art der Glieder, welche den Hauptbeitrag zum Wert der Determinanten liefern, vollständig; auch die Gesamtzahl n der Partikel ist darauf von grossem Einfluss. Für eine geringe Zahl von Partikeln und gewöhnliche Temperaturen, z.B. $\beta < \frac{1}{100}$ überwiegen die Glieder, die eine möglichst hohe Potenz der Zustandssumme $\sigma(\beta)$ enthalten, alle anderen; vornehmlich ist dies die Spur von (3.8) und (3.81). Unter diesen Verhältnissen gilt näherungsweise

$$\omega_n(q,\beta)^{B.}_{F.} \approx \frac{1}{n!}\left\{ S(q,q;\beta)\,\sigma^{n-1}(\beta) \pm \frac{(n-1)(n-2)}{2} S(q,q;\beta)\,\sigma^{n-3}(\beta)\,\sigma(2\beta) \pm (n-1)\,S(q,q;2\beta)\,\sigma^{n-2}(\beta) + \cdots \right\} \qquad (3.83)$$

$$\sigma_n(\beta)^{B.}_{F.} \approx \frac{1}{n!}\left\{ \sigma^n(\beta) \pm \frac{n(n-1)}{2}\,\sigma^{n-2}(\beta)\,\sigma(2\beta) + \cdots \right\}. \qquad (3.84)$$

Wir fassen die drei Zustandssummen (3.67 und 3.81) für unser Gas von n-Partikeln zusammen in der Bezeichnung

$$Z(\beta) = \left\{ \begin{matrix} \sigma_n(\beta) \\ \sigma_n(\beta)^{B.}_{F.} \end{matrix} \right. \qquad (3.9)$$

und erhalten in bekannter Weise mit Einführung des thermodynamischen Potentials Ψ - negative freie Energie durch Temperatur - aus

$$\Psi = k \log Z(\beta) \tag{3.91}$$

die Gesamtenergie E und die Entropie S

$$E = T^2 \frac{\partial \Psi}{\partial T} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z(\beta) \tag{3.92}$$

$$S = \Psi + T\frac{\partial \Psi}{\partial T} = k \log Z(\beta) - k\beta \frac{\partial}{\partial \beta} \log Z(\beta) . \tag{3.93}$$

§ 4. Vergleich der "vorquantenmechanischen Bose- und Fermi-Statistik" mit der in § 3 entwickelten

Für die vorquantenmechanische Bose- und Fermi-Statistik charakteristisch sind die Vorschriften, nach denen die Anzahl im μ-ten Energiezustand befindlichen Partikel des Gases zu berechnen seien und die Einführung eines Entartungsparameters r; es sollten sich im Energiezustand E_μ bei der Temperatur $T = \frac{1}{k\beta}$

$$n_\mu = \frac{r\, e^{-\beta E_\mu}}{1 \mp r e^{-\beta E_\mu}} \tag{4.0}$$

Partikel des Gases befinden; der Entartungsparameter war eine Funktion der Temperatur und der Gesamtzahl n der Partikel - er ist hier so gewählt, dass n für kleine r in den Boltzmann'schen Ausdruck übergeht[14] und war zu bestimmen aus der Beziehung

$$n = \sum_\mu n_\mu = \sum_\mu \frac{r\, e^{-\beta E_\mu}}{1 \mp r e^{-\beta E_\mu}} . \tag{4.01}$$

Um diesen Sachverhalt mit dem im § 3 entwickelten vergleichen zu können, bringen wir (4.01) in eine mit (3.13) vergleichbare Form. Während die erste Annahme in § 3 die Zahl der Partikel im Energiezustand E_μ proportional $e^{-\beta E_\mu}$ setzte, involviert (4.0) schon die Abzählungsvorschriften, die in § 3 durch die Auswahl der symmetrischen bezw. antisymmetrischen Eigenfunktionen Berücksichtigung fanden. Für die Angleichung von (4.01) an (3.13) setzen wir also die Zahl n(q)dq der im Energiezustand und zwischen q und q + dq befindlichen Partikel

$$n_\mu(q)\, dq = \frac{r\, e^{-\beta E_\mu}}{1 \mp r e^{-\beta E_\mu}} \left| \psi_\mu(q) \right|^2 \tag{4.1}$$

wobei $\psi_\mu(q)$ die Eigenfunktion des Einzelpartikels bedeuten soll. (4.0) ist dann erfüllt, denn es ist

$$n_\mu = \int n_\mu(q)\, dq . \tag{4.11}$$

Die Gesamtzahl n(q)dq der Partikel zwischen q und q + dq wird dann

$$n(q)\, dq = \sum_\mu \frac{r\, e^{-\beta E_\mu}}{1 \mp r e^{-\beta E_\mu}} \left| \psi_\mu(q) \right|^2 dq = \sum_{k=1}^{\infty} (\pm 1)^{k-1} r^k\, S(q, q; k\beta)\, dq , \tag{4.12}$$

worin das obere bezw. untere Vorzeichen für Bose- bezw. Fermi-Statistik gilt.

Diese Art der Uebertragung von (4.01) in die Quantenmechanik wurde z.B. von H.Fowler[15] vorgenommen. Der Entartungsparameter r in (4.12) ist von q unabhängig, er wird aus (4.01) bestimmt; wenn wir aber an jedem Ort q eine exakte Gleichheit des quantenmechanischen Ausdrucks mit (4.12) erreichen wollen, so müssen wir den Entartungsparameter kor-

rekterweise als örtlich veränderliche Funktion r(q) in (4.12) einführen und müssen ihn bestimmen durch Vergleich von (4.12) und (3.13), d.h. aber r(q) ist derart, dass

$$\sum_{k=1}^{\infty}(\pm 1)^{k-1} r^{k}(q)\, S(q,q;k\beta) = n \frac{\begin{array}{c} B. \\ F. \end{array}\begin{vmatrix} S(q,q;\beta) & n-1 & 0 & \cdot\ \cdot & 0 \\ S(q,q;2\beta) & \sigma(\beta) & n-2 & \cdot\ \cdot & 0 \\ S(q,q;3\beta) & \sigma(2\beta) & \sigma(\beta) & \cdot\ \cdot & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ S(q,q;[n-1]\beta) & \sigma([n-2]\beta) & \sigma([n-3]\beta) & & 1 \\ S(q,q;n\beta) & \sigma([n-1]\beta) & \sigma([n-2]\beta) & & \sigma(\beta) \end{vmatrix}}{\begin{array}{c} B. \\ F. \end{array}\begin{vmatrix} \sigma(\beta) & n-1 & 0 & \cdot\ \cdot & 0 \\ \sigma(2\beta) & \sigma(\beta) & n-2 & \cdot\ \cdot & 0 \\ \sigma(3\beta) & \sigma(2\beta) & \sigma(\beta) & \cdot\ \cdot & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \\ \sigma([n-1]\beta) & \sigma([n-2]\beta) & \sigma([n-3]\beta) & & 1 \\ \sigma(n\beta) & \sigma([n-1]\beta) & \sigma([n-2]\beta) & & \sigma(\beta) \end{vmatrix}} \tag{4.2}$$

erfüllt ist. Mit dem so bestimmten r(q) gilt dann nach (4.2) von selbst (4.01)

$$\int \sum_{\mu} \frac{r(q)\, e^{-\beta E_\mu}}{1 \mp r(q)\, e^{-\beta E_\mu}} |\psi_\mu(q)|^2\, dq = n. \tag{4.3}$$

Die Determinanten (3.8) und (3.81), die wir als quantenmechanisch-statistischen Ausdruck für die relative Aufenthaltswahrscheinlichkeit bezw. für die Zustandssumme eines Bose- oder Fermigases erhalten haben, sind für grosse n unhandliche Gebilde; insbesondere ist ihnen nicht anzusehen, ob sie numerische Werte für die obigen Grössen ergeben, die denen der "vorquantenmechanischen" Statistik ähneln. Sie tun dies, sobald wir von der Ortsabhängigkeit des Entartungsparameters absehen, vollständig; folgende Ueberlegung führt zu dieser Erkenntnis: (oberes Vorzeichen gilt für den Bose-, unteres für den Fermifall).
Die Resolvente (zu S(q,q;β)

$$\sum_{\mu} \frac{e^{-E_\mu\beta}|\psi_\mu(q)|^2}{1 \mp z\, e^{-E_\mu\beta}} = \sum_{n=1}^{\infty} (\pm z)^{n-1}\, S(q,q;n\beta)$$

lässt sich als meromorphe Funktion von z als Quotient zweier ganzer Funktionen von z mit Koeffizienten (3.8) und (3.81) schreiben:

$$= \frac{\omega_1(q,\beta)^{B.}_{F.} + 2z\,\omega_2(q,\beta)^{B.}_{F.} + 2z^2\,\omega_3(q,\beta)^{B.}_{F.} + \cdots}{1 + z\,\sigma(\beta) + z^2\,\sigma_2(\beta)^{B.}_{F.} + z^3\,\sigma_3(\beta)^{B.}_{F.} + \cdots}, \tag{4.4}$$

worin der Nenner unter Berücksichtigung von (3.81) die einfache Gestalt annimmt:

a) Bosestatistik $1 + z\,\sigma(\beta) + z^2\,\sigma_2(\beta)^{B.} + z^3\,\sigma_3(\beta)^{B.} + \cdots = e^{\left[\sigma(\beta)z + \sigma(2\beta)\frac{z^2}{2} + \sigma(3\beta)\frac{z^3}{3} + \cdots\right]}$

$$= \frac{1}{\prod_{\mu}\left(1 - z\, e^{-E_\mu\beta}\right)} \tag{4.41}$$

b) Fermistatistik $1 - z\,\sigma(\beta) + z^2\,\sigma_2(\beta)^{F.} - z^3\,\sigma_3(\beta)^{F.} + - \cdots$

$$= e^{-\left[\sigma(\beta)z + \sigma(2\beta)\frac{z^2}{2} + \sigma(3\beta)\frac{z^3}{3} + \cdots\right]}$$

$$= \prod_{\mu}\left(1 - z\, e^{-E_\mu\beta}\right). \tag{4.42}$$

Die n.Koeffizienten, d.h. die Zustandssummen für n Partikel, ernalten wir zurück in bekannter Weise mit Hilfe des Residuensatzes; wir multiplizieren dazu mit $z^{-(n+1)}$ und integrieren längs eines komplexen z-Wegs um den Nullpunkt:

$$\sigma_n(\beta)^{B.} = \text{Koeffizient von } z^n \text{ in } \frac{1}{\prod_\mu (1 - z e^{-\varepsilon_\mu \beta})}$$

$$= \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{z^{-(n+1)}\, dz}{\prod_\mu (1 - z e^{-\varepsilon_\mu \beta})} \qquad (4.43)$$

$$\sigma_n(\beta)^{F.} = (-1)^n \text{ Koeffizient von } z^n \text{ in } \prod_\mu (1 - z e^{-\varepsilon_\mu \beta})$$

$$= \frac{1}{2\pi i} \oint z^{-(n+1)} \prod_\mu (1 + z e^{-\varepsilon_\mu \beta})\, dz \,. \qquad (4.44)$$

Nebenbei finden wir aus der besonderen Form der erzeugenden Funktion (4.41) und (4.42), die zueinander reziprok sind, Relationen, welche die Fermischen Zustandssummen mit den Boseschen verbinden:

$$\sigma_n(\beta)^{F.} = \begin{vmatrix} \sigma(\beta) & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ \sigma_2(\beta)^{B.} & \sigma(\beta) & 1 & \cdots & 0 \\ \sigma_3(\beta)^{B.} & \sigma_2(\beta)^{B.} & \sigma(\beta) & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \sigma_n(\beta)^{B.} & \sigma_{n-1}(\beta)^{B.} & \sigma_{n-2}(\beta)^{B.} & \cdots & \sigma(\beta) \end{vmatrix} \qquad (4.45)$$

Eine weitere Anwendung des Residuensatzes liefert vollends aus (4.4) die relativen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für den Bose-, bezw. Fermifall in der Gestalt

$$\omega_n(q_1|\beta)^{B.} = \frac{1}{2\pi i} \frac{1}{n} \oint \frac{z^{-(n+1)}}{\prod_\mu (1 - z e^{-\varepsilon_\mu \beta})} \sum_\mu{}' \frac{z e^{-\varepsilon_\mu \beta}}{1 - z e^{-\varepsilon_\mu \beta}} |\psi_\mu(q)|^2 \, dz \qquad (4.46)$$

und

$$\omega_n(q_1|\beta)^{F.} = \frac{1}{2\pi i} \frac{1}{n} \oint z^{-(n+1)} \prod_\mu (1 + z e^{-\varepsilon_\mu \beta}) \sum_\mu \frac{z e^{-\varepsilon_\mu \beta}}{1 + z e^{-\varepsilon_\mu \beta}} |\psi_\mu(q)|^2 \, dz \,. \qquad (4.47)$$

Die wirklichen Dichten vollends sind

$$\frac{n\, \omega_n(q_1|\beta)^{B.}}{\sigma_n(\beta)^{B.}} = \frac{\oint \frac{z^{-(n+1)}}{\prod_\mu (1 - z e^{-\varepsilon_\mu \beta})} \sum_\mu \frac{z e^{-\varepsilon_\mu \beta}}{1 - z e^{-\varepsilon_\mu \beta}} |\psi_\mu(q)|^2 \, dz}{\oint \frac{z^{-(n+1)}}{\prod_\mu (1 - z e^{-\varepsilon_\mu \beta})} \, dz} \qquad (4.48)$$

$$\frac{n\, \omega_n(q_1|\beta)^{F.}}{\sigma_n(\beta)^{F.}} = \frac{\oint z^{-(n+1)} \prod_\mu (1 + z e^{-\varepsilon_\mu \beta}) \sum_\mu \frac{z e^{-\varepsilon_\mu \beta}}{1 + z e^{-\varepsilon_\mu \beta}} |\psi_\mu(q)|^2 \, dz}{\oint z^{-(n+1)} \prod_\mu (1 + z e^{-\varepsilon_\mu \beta}) \, dz} \,. \qquad (4.49)$$

Die letzten beiden Ausdrücke sind exakte Umformungen des Determinantenquotienten auf der rechten Seite von (4.2); durch Integration über q erhält man die Gesamtzahl n aller Gaspartikel; man überzeugt sich davon leicht, indem man etwa

$$E(z) = z^{-(n+1)} \left\{ \frac{1}{\prod_\mu (1 - z e^{-\varepsilon_\mu \beta})} \right.$$
$$\left. \prod_\mu (1 + z e^{-\varepsilon_\mu \beta}) \right.$$

setzt und für die Richtigkeit obiger Umformungen die Kontrolle bekommt:

$$\frac{n\int \omega_n(q,\beta)\frac{B}{T}\,dq}{\sigma_n(\beta)\frac{B}{T}} = \frac{\oint E(z)\left[n+1+z\frac{d}{dz}\log E(z)\right]dz}{\oint E(z)\,dz} = n+1+\frac{\oint zE'(z)\,dz}{\oint E(z)\,dz} = n+1-1 = n.$$

Die bisherigen Ueberlegungen haben das Resultat vollständiger Uebereinstimmung der Zustandssummen (3.81) in der Gestalt (4.43) und (4.44) mit denen früherer Statistik[14] ergeben. Auch die Dichten (4.48) und (4.49) stimmen mit dem entsprechenden Ausdruck (4.12) der auf der Zelleneinteilung des Phasenraums eines Einzelpartikels beruhenden Statistik[15]

$$\sum_\mu \frac{r\,e^{-E_\mu\beta}}{1\mp r\,e^{-E_\mu\beta}}\,|\psi_\mu(q)|^2 \qquad (4.12)$$

überein, wenn man annimmt, dass es einen von q unabhängigen Mittelwert r der Integrationsvariablen z gäbe, der für alle q (4.48) und (4.49) mit (4.12) gleichmacht; dieses r fungiert dann als ortsunabhängiger Entartungsparameter, der nach Integration über q in (4.12) aus

$$n = \sum_\mu \frac{r\,e^{-E_\mu\beta}}{1\mp r\,e^{-E_\mu\beta}} \qquad (4.01)$$

zu bestimmen wäre. Gegen diese Annahme spricht jedoch, dass bei einer Ortsveränderung ($q \longrightarrow q'$) der Koeffizient $|\psi_\mu(q)|^2$, der jeweils den μ. Summanden in (4.12) bezw. in der gemittelten Funktion in (4.48) und (4.49) multipliziert, sich fast vollständig willkürlich ändert; d.h. es müsste die Gleichheit der Ausdrücke mit den gewählten r nicht nur für die ganze Summe, sondern für jeden Summanden einzeln erfüllt sein, was zu einem Widerspruch führt; z.B. im Fermifall müsste für r unabhängig vom herausgegriffenen E_k gelten

$$\frac{\oint z^{-(n+1)}\prod_\mu(1+ze^{-E_\mu\beta})\frac{ze^{-E_k\beta}}{1+ze^{-E_k\beta}}\,dz}{\oint z^{-(n+1)}\prod_\mu(1+ze^{-E_\mu\beta})\,dz} = \frac{r\,e^{-E_k\beta}}{1+r\,e^{-E_k\beta}}$$

d.h. mit $f(z)=\prod_\mu(1+ze^{-E_\mu\beta})$:

$$\frac{\text{Koëff. von } z^{n-1} \text{ in } \frac{f(z)}{1+ze^{-E_k\beta}}}{\text{Koëff von } z^{n} \text{ in } \frac{f(z)}{1+ze^{-E_k\beta}}} = r$$

unabhängig von k, was im allgemeinen nicht der Fall sein kann. Auch die Auswertung der Integrale in (4.48) und (4.49) mit der Sattelpunktmethode gibt für Zähler- und Nennerintegrale nicht ganz dieselben Stellen z = r des Minimums der Integranden, es ist nämlich für die Zähler

$$n = \sum_\mu \frac{r\,e^{-E_\mu\beta}}{1\mp r\,e^{-E_\mu\beta}} + \frac{\sum_\mu \frac{r\,e^{-E_\mu\beta}}{(1\mp r\,e^{-E_\mu\beta})^2}\,|\psi_\mu(q)|^2}{\sum_\mu \frac{r\,e^{-E_\mu\beta}}{1\mp r\,e^{-E_\mu\beta}}\,|\psi_\mu(q)|^2} \qquad (4.5)$$

für die Nenner

$$n = \sum_\mu \frac{r\,e^{-E_\mu\beta}}{1\mp r\,e^{-E_\mu\beta}}\,. \qquad (4.51)$$

Diesen Unterschied kann man wiederum zur Einführung eines ortsabhängigen Entartungsparameters r = r(q) in (4.5) benützen; da aber diese Methode nur eine Näherungsmethode ist (wenn auch die beste, die bekannt ist), ist aus ihr eine Ortsabhängigkeit des Entartungsparameters nicht mit Sicherheit zu schliessen.

§ 5. Anwendung der entwickelten Methode auf ein Spezialbeispiel, das ideale Gas im homogenen Feld

1. Wir bestimmen zunächst Eigenwerte und Eigenfunktionen im homogenen Feld. Mit der Bezeichnung q u.p = $\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q}$ als Koordinaten - bezw. Impulsoperatoren ist der Hamilton-Operator in einem homogenen Feld mit dem Potential V(q) = mgq

$$H(p,q) = \frac{p^2}{2m} + mgq = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{\partial^2}{\partial q^2} + mgq \tag{5.0}$$

Die Eigenwertgleichung (1.0) $H\psi = E\psi$ geht mit der Substitution

$$\begin{aligned} q &= \alpha x \\ E &= \alpha mg\lambda \end{aligned} \tag{5.01}$$

wobei

$$\alpha = \left(\frac{gh^2}{8\pi^2 mg}\right)^{1/3} \quad [cm] \tag{5.02}$$

bedeuten soll, in die Gleichung

$$-\frac{d^2\psi}{dx^2} + qx\psi = g\lambda\psi \tag{5.03}$$

über mit dimensionslosem x u. λ.

Im Grundgebiet $-\infty < x < +\infty$ besitzt diese Differentialgleichung ein kontinuierliches Spektrum von Eigenwerten $-\infty < \lambda < \infty$ und Eigenfunktionen $k(x-\lambda)$ [+)], die nach Formel (6.05) des mathematischen Anhangs bei $x = -\infty$ und $x = +\infty$ zwar verschwinden, aber in dem beiderseitig unendlichen Grundgebiet nicht quadratisch integrierbar [16)] sind. Das Quadratintegral $\int_{-\infty}^{+\infty} k^2(x-\lambda)\,dx = [(x-\lambda)k^2(x-\lambda) - \frac{1}{3}k'^2(x-\lambda)]_{-\infty}^{+\infty}$ verschwindet an der oberen Grenze, aber an der unteren Grenze divergiert es, denn es ist $\lim_{a\to-\infty}\int_a^{\infty} k^2(x-\lambda)dx = \lim_{a\to-\infty}\pi\sqrt{\lambda-a} \to \infty$ nach (6.41) und (6.05) im mathematischen Anhang.

Im Grundgebiet $0 \leq x < \infty$ besitzt die Differentialgleichung (5.03) jedoch ein diskretes Spektrum von Eigenwerten λ_μ und zugehörigen normierten Eigenfunktionen $\psi_\mu(x)$, wenn diesen Eigenfunktionen ausser der "natürlichen" Randbedingung des Verschwindens für $x\to\infty$ noch eine "unnatürliche" an der Stelle x = 0 auferlegt wird. Im folgenden wählen wir aus den dabei zur Verfügung stehenden Möglichkeiten die des V e r s c h w i n d e n s aller Eigenfunktionen bei x = 0 aus:

$$\psi_\mu(0) = 0 \tag{5.05}$$

Diese Randbedingung bedeutet elastische Reflexion eines Partikels bei x = 0 in allen Energiezuständen; sie ist unnatürlich im Sinne der Transformationstheorie, die immer das beiderseitig unendliche Grundgebiet zur Operationsbasis benützt; für sie gehören die (5.50) erfüllenden und längs der negativen x-Achse verschwindenden Eigenfunktionen nicht zum Operator (5.0), sondern zu demjenigen, der für positive x gleich (5.0) ist und beim Durchgang durch x = 0 nach negativem x plötzlich auf ∞ springt. Die normierten Eigenfunktionen, die (5.05) erfüllen, sind, wie aus (6.2) und (6.42) im mathematischen Anhang hervorgeht,

$$\psi_\mu(x) = 2j(-\lambda_\mu)\,k(x-\lambda_\mu). \tag{5.06}$$

Abgesehen vom Normierungsfaktor $2j(-\lambda_\mu)$ entstehen alle Eigenfunktionen

+) Zur Bedeutung der neuauftretenden Zeichen j (x) und k (x) vgl. mathematischen Anhang.

(5.06) aus der einzigen Transzendenten k(x) durch jeweilige Verschiebung dieser Funktion um λ_μ nach rechts auf der x-Achse; dies ist eine Besonderheit unserer Differentialgleichung (5.03). Die Eigenwerte λ_μ sind solche λ, die

$$k(-\lambda_\mu) = 0 \tag{5.07}$$

befriedigen, entsprechend (5.05); sie sind die Null-Stellen von $k(-\lambda)$, sodass die in (3.44) eingeführte ganze Funktion

$$D(\lambda) = Const.\ k(-\lambda) = \frac{k(-\lambda)}{k(0)} \tag{5.08}$$

wird; mit $C = \frac{1}{k(0)}$ ist wie dort D (o) = 1. Die Näherungsformel für $k(\lambda)$ in (6.05) gibt die Eigenwerte λ_μ für hohe μ asymptotisch

$$\lambda_\mu \sim \left(\frac{\pi}{2}\right)^{2/3} (\mu - 1/4)^{2/3} . \tag{5.09}$$

Die genauen Werte für die ersten λ_1 bis λ_{40} stehen bei Watson[17], sie unterscheiden sich auch für kleine μ nur wenig vom asymptotischen Wert (5.09) und sind durchweg grösser als er. Infolge des langsamen Anwachsens der λ_μ erfordert die Produktdarstellung von $D(\lambda)$ konvergenzerzeugende Faktoren (6.1).

Die asymptotischen Eigenlösungen-(6.05)- zeigen das bekannte charakteristische Verhalten:

$$\psi_\mu(x) \sim \begin{cases} 2\lambda_\mu^{-1/4} \cos\left(2\lambda_\mu^{3/2} - \frac{5}{12}\pi\right) \cdot (\lambda_\mu - x)^{-1/4} \cos\left(2[\lambda_\mu - x]^{3/2} - \frac{\pi}{4}\right) & x < \lambda_\mu \\ \lambda_\mu^{-1/4} \cos\left(2\lambda_\mu^{3/2} - \frac{5}{12}\pi\right) \cdot (x - \lambda_\mu)^{-1/4}\ e^{-2(x-\lambda_\mu)^{3/2}} & x > \lambda_\mu \end{cases} \tag{5.10}$$

Sie weichen von den exakten Eigenfunktionen an Stellen, die weit von $x = \lambda_\mu$ entfernt sind, nur wenig ab; die Ausdrücke für $x > \lambda_\mu$ und $x < \lambda_\mu$ zeigen die Stokes'sche Diskontinuität der Konstanten in den asymptotischen Entwicklungen[18]; an der Stelle $x = \lambda_\mu$ gehen sie ins Unendliche; eine Berechnung des exakten Verlaufs in der Umgebung dieser Stelle hat B.Airy[19] vorgenommen.

2. Die statistische Thermodynamik eines Gases von vielen Partikeln im thermischen Gleichgewicht lässt sich mit Hilfe der Formeln (3.64 bezw. 3.71) für alle Statistiken aus der statistischen Summe $W_1(q, T)$ - (3.3) - des Einzelmoleküls (2.43) berechnen; wir bestimmen daher zunächst $W_1(q, T)$ für das homogene Feld mit dem Potential V = mgq. Im Falle des beiderseitig unendlichen Grundgebiets führt die Transformationstheorie sofort zum Ziel. Die Koordinate q eines Partikels der Masse m im Schwerefeld zur zeit t, das zur Zeit t = o den Ort q' mit dem Impuls p' verliess, ist

$$q = q' + \frac{t}{m} p' - \tfrac{1}{2} g t^2 \tag{5.20}$$

und, wenn es bei q den Impuls p hat, so gilt umgekehrt

$$q' = q - \frac{t}{m} p - \tfrac{1}{2} g t^2 \tag{5.21}$$

q und q' als Operatoren aufgefasst entsprechend den Gleichungen (2.35 ff.) ergeben die Transformationsfunktion[20]:

$$S_t(q, q') = \sqrt{\frac{im}{kt}}\ e^{-\frac{\pi i}{k}\frac{m}{t}(q-q')^2 + \frac{\pi i}{k} mgt(q+q')} \tag{5.22}$$

die für $t = -\frac{\hbar}{2\pi i kT}$, $q' = q$ in den klassischen Wert für die relative Wahrscheinlichkeit, das Partikel am Ort q anzutreffen,

$$\omega_1(q,T) = \frac{1}{h}\sqrt{2\pi m kT}\; e^{-\frac{mgq}{kT}}\, dq \qquad -\infty < q < \infty \qquad (5.23)$$

übergeht. Da (5.0) ein kontinuierliches Spektrum besitzt geht (3.3) in ein Integral über; die Transformationstheorie gibt hier über keine Dirichlet-Reihe Auskunft - im Gegensatz zu höheren Potentialen $V(q) = q^{2m}$ $m = 1,2\ldots$ – Für das <u>einseitig</u> unendliche Grundgebiet $0 \leq q < \infty$ wird der Ort q als Funktion von q', p', t analog (5.20) kompliziert; z.B. wird er bei der Randbedingung (5.05) der elastischen Reflexion des Partikels im Nullpunkt eine zeitlich periodische Funktion mit einer von q' und p' abhängigen Periode und allenfalls durch die Fourier-Reihe

$$q(q',p',t) = g P^2 \left\{ \frac{1}{3} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{\nu=1}^{\infty}{}' \frac{(-1)^\nu}{\nu^2} \cos\left(\frac{t - \frac{p'}{mg}}{P} \nu\pi \right) \right\} \qquad (5.24)$$

mit

$$P = \sqrt{\frac{2q'}{g} + \frac{p'^2}{m^2 g}} \qquad (5.25)$$

darstellbar; die Nichtvertauschbarkeit von p' und q' als Operatoren und die Komplikation von (5.24) überhaupt machen eine Herstellung der Transformationsfunktion $S_t(q,q')$ auf diesem Wege unmöglich; sie gelingt jedoch mit Hilfe des Verfahrens § 2.3 über die Resolvente der Green'schen Funktion, dem wir uns nun zuwenden wollen.

Zu der Differentialgleichung (5.03) mit den Randbedingungen $\psi_\mu(0) = \psi_\mu(\infty) = 0$ gleichwertig ist die Integralgleichung

$$\psi(x) = \lambda \int_0^\infty K_1(x,y)\, \psi(y)\, dy \qquad (5.30)$$

mit dem in x und y symmetrischen Kern:

$$K_1(x,y) = \begin{cases} 6\, j(x)\, k(y) & x \leq y \\ 6\, j(y)\, k(x) & x \geq y \end{cases} \qquad (5.31)$$

sie hat für bestimmte $\lambda = \lambda_\mu$ die Eigenfunktionen (5.06), für andere λ keine Lösung. Die Resolvente (2.4) zu diesem Kern ist nach Gleichung (6.5) des mathmatischen Anhangs mit Hilfe der Iterierten für x = y

$$K(x,x;\lambda) = 6\left\{ j(x-\lambda)\, k(x-\lambda) - \frac{j(-\lambda)}{k(-\lambda)}\, k^2(x-\lambda) \right\}. \qquad (5.32)$$

Die relative Wahrscheinlichkeit (3.3) e i n e s Partikels bei der Temperatur T, am Ort q bis q + dq zu sein

$$\omega_1(q,T)\, dq = \sum_\mu e^{-E_\mu/kT} \left|\psi_\mu(q)\right|^2 dq \qquad (5.40)$$

geht mit den dimensionslosen Abkürzungen x und λ aus (5.01) und

$$\beta = \frac{mg\alpha}{kT} \qquad (5.41)$$

in $S(x,x;\beta)\, dx$ über, wobei nach (2.45 und 5.32)

$$S(x,x;\beta) = \sum_{\mu} e^{-\lambda_\mu \beta} \psi_\mu^2(x)$$

$$= 4 \sum_{\mu} e^{-\lambda_\mu \beta} j^2(-\lambda_\mu) k^2(x-\lambda_\mu) \qquad (5.42)$$

$$= \frac{3}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\lambda\beta} \left\{ j(x+i\lambda)\, k(x+i\lambda) - \frac{j(i\lambda)}{k(i\lambda)}\, k^2(x+i\lambda) \right\} d\lambda \qquad (5.43)$$

ist. β hat hier die von (3.3) etwas verschiedene dimensionslose Bedeutung (5.41).

Die Zustandssumme ist nach (3.42) und (5.08)

$$\sigma(\beta) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\lambda\beta} \frac{k'(i\lambda)}{k(i\lambda)}\, d\lambda \qquad (5.44)$$

und durch gliedweise Fouriertransformation der halbkonvergenten Entwicklung (6.6) für

$$\frac{k'(i\lambda)}{k(i\lambda)} = \sum_{\mu=0}^{\infty} \frac{q_\mu}{(i\lambda)^{\frac{3\mu-1}{2}}} \qquad (5.45)$$

mit Hilfe der Formel[21] $(\rho \neq 0, -1, -2 \ldots)$

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} (i\lambda)^{-\rho} e^{i\lambda\beta}\, d\lambda = \frac{\beta^{\rho-1}}{\Gamma(\rho)} \qquad (5.46)$$

wird daraus

$$\sigma(\beta) = \beta^{-3/2} \sum_{\mu=0}^{\infty} \frac{q_\mu}{\Gamma\left(\frac{3\mu-1}{2}\right)} \beta^{3/2\mu}, \qquad (5.47)$$

eine Potenzreihe, die nach Potenzen von $\beta^{3/2}$ fortschreitet mit den Koeffizienten a_μ (6.7) des math.Anh. Die ersten Glieder lauten

$$\sigma(\beta) = \frac{3}{2\sqrt{\pi}} \beta^{-3/2} - \frac{1}{4} + \frac{5}{32\sqrt{\pi}} \beta^{3/2} - \frac{5}{1152} \beta^3 + - \cdots \qquad (5.48)$$

Das erste Glied stellt die klassische Zustandssumme des Partikels dar, die folgenden haben ihren Ursprung in der Diskretheit unserer Energieniveaus. Für $\beta < \frac{1}{100}$, d.h. da $\beta = \frac{mg}{kT} \left(\frac{g\hbar^2}{8\pi^2 m^2 g}\right)^{2/3}$ ist, z.B. für Luft bei einer Temperatur $T > 4{,}5 \cdot 10^{-6}$ ° abs. weicht $\sigma(\beta)$ vom klassischen Wert nur unmerklich ab. Für solche und noch tiefere Temperaturen $0 \leq \rho < 5$, d.h. $T > 9 \cdot 10^{-9}$ ° abs. wird $\sigma(\beta)$ gut approximiert durch

$$\sigma(\beta) = \frac{3}{2\sqrt{\pi}} \beta^{-3/2} e^{-\frac{\pi^2}{6}} \beta^{3/2} = \frac{1}{h} \sqrt{2\pi m kT}\, \frac{kT}{mg}\, e^{-\frac{1}{4} \frac{mg}{kT} \frac{h}{\sqrt{2\pi m kT}}} \qquad (5.49)$$

Erst bei extrem tiefen Temperaturen geht das Partikel in den Grundzustand über und $\sigma(\beta)$ in $e^{-\lambda_1 \beta}$.

Zur genauen oder näherungsweisen Berechnung von $W_1(q,T)$, welche natürlich nicht physikalisch, sondern nur mathematisch interessiert, stehen dann mehrere Rechenmöglichkeiten zur Verfügung:

a) $S(x,x;\beta)$ kann etwa durch Entwicklung von (5.42) nach Potenzen von x mit Hilfe von $\sigma(\beta)$ folgendermassen dargestellt werden - eine Reihe, die zur Tabellierung von S für tiefe Temperaturen verwendet werden kann:

$$S(x,x;\beta) = 18\left\{\frac{x^2}{2!}\sigma(\beta) + 36\frac{x^4}{4!}\frac{\partial\sigma}{\partial\beta} + 36^2\frac{x^6}{6!}\frac{\partial^2\sigma}{\partial\beta^2} + 36^3\frac{x^8}{8!}\frac{\partial^3\sigma}{\partial\beta^3} + \cdots\right\}$$
$$+ 18^2\left\{5\cdot\frac{x^5}{5!}\sigma(\beta) + (5+9)36\frac{x^7}{7!}\frac{\partial\sigma}{\partial\beta} + (5+9+13)36^2\frac{x^9}{9!}\frac{\partial^2\sigma}{\partial\beta^2} + \cdots\right\}$$
$$+ 18^3\left\{5\cdot11\cdot\frac{x^8}{8!}\sigma(\beta) + (5\cdot11+(5+9)15)36\frac{x^{10}}{10!}\frac{\partial\sigma}{\partial\beta} + \cdots\right\}$$
$$+ \cdots \qquad (5.5)$$

Für nicht allzu niedrige Temperaturen $\beta < \frac{1}{100}$ erhalten wir mit dem ersten Glied der Zustandssumme aus den ersten beiden Zeilen für kleine x die Näherung

$$S(x,x;\beta) \approx \frac{3}{2\sqrt{\pi}}\beta^{-1/2}\left\{\left[1-e^{-\frac{qx^2}{\beta}}\right] + 18x\int_0^x du\int_0^u \frac{qv^2}{\beta}e^{-\frac{qv^2}{\beta}}dv + \cdots\right. \qquad (5.51)$$

b) Mit Hilfe der asymptotischen Resolvente für hohe λ nach (6.05)

$$K(x,x;-i\lambda) \sim \frac{3}{2}\frac{1}{(x+i\lambda)^{1/2}}\left[1 - e^{4(i\lambda)^{3/2} - 4(x+i\lambda)^{3/2}}\right] \qquad (5.52)$$

wird aus (5.43) nach gliedweiser Fouriertransformation [21]

$$S(x,x;\beta) \approx \frac{3}{2\sqrt{\pi}}\beta^{-1/2}e^{-\beta x}\left\{1 - e^{-\frac{qx^2}{\beta}}\left(1-\frac{3}{4}\beta x^4+\cdots\right)\right.$$
$$\left. - \beta^{1/2}\int_{\frac{3x}{\beta^{1/2}}}^{\infty} e^{-u^2}du\cdot\left(\frac{3}{2}x^2 + \frac{1}{4}\beta x^3 + \frac{q}{2}x^4 - \cdots\right)\right\} \qquad (5.53)$$

Beide Ausdrücke (5.5) und (5.53) für S(x,x;ß) ergeben als erste Näherung

$$S(x,x;\beta) \approx \frac{3}{2\sqrt{\pi}}\beta^{-1/2}e^{-x\beta}\left\{1-e^{-\frac{qx^2}{\beta}}\right\} \qquad (5.54)$$

die insbesondere für kleine x und kleine β brauchbar ist; sie trägt dem Verschwinden aller Eigenfunktionen bei x = o Rechnung, für höhere x geht sie rasch in den klassischen Boltzmann'schen Ausdruck $\frac{3}{2\sqrt{\pi}}\beta^{-1/2}e^{-\beta x}$ über; im Zwischengebiet besitzt sie ein Maximum $x_m = \frac{q_m}{\alpha}$, welches das Ende des Einflusses der Wand auf die Gleichgewichtsverteilung des Gaspartikels bedeutet. Wir verfolgen die Abhängigkeit dieses Maximums von der Temperatur für Luft im Schwerefeld der Erde ($\alpha = 1{,}296\cdot10^{-4}$) in folgender Tabelle:

T °K	444	296	44	4,4	$4{,}4\cdot10^{-2}$	$4{,}4\cdot10^{-4}$	$4{,}4\cdot10^{-6}$	$T\to 0$
β	10^{-10}	$1{,}5\cdot10^{-10}$	10^{-9}	10^{-8}	$1{,}0^{-6}$	10^{-4}	10^{-2}	$\beta\to\infty$
x_m	$2{,}06\cdot10^{-5}$	$2{,}5\cdot10^{-5}$	$6{,}2\cdot10^{-5}$	$1{,}86\cdot10^{-4}$	$1{,}64\cdot10^{-3}$	$1{,}38\cdot10^{-2}$	$1{,}04\cdot10^{-1}$	0,8
q_m [cm]	$2{,}67\cdot10^{-9}$	$3{,}24\cdot10^{-9}$	$8\cdot10^{-9}$	$2{,}4\cdot10^{-8}$	$2{,}1\cdot10^{-7}$	$1{,}8\cdot10^{-6}$	$1{,}35\cdot10^{-5}$	10^{-4}

Die Näherung (5.54) ist nur für $\beta \ll 1$ brauchbar, d.h. im Falle der Luft im Schwerefeld der Erde für Temperaturen $T \gg 4\cdot10^{-8}$ ° abs., also etwa im Temperaturgebiet $10^{-7} < T < \infty$; für tiefere Temperaturen muss man (5.54) noch durch weitere Glieder aus (5.5) oder (5.53) ver-

bessern. In dimensionellen Grössen q,T ist die auf 1 normierte Dichte in der Näherung (4.54) für $S(x,x;\beta)$ und dem ersten Glied aus (5.48) für $\sigma(\beta)$:

$$\omega(q,T) \approx \frac{mq}{kT}\, e^{-\frac{mqq}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{8\pi^2 m kT}{h^2} q^2}\right). \tag{5.55}$$

3. Nach der Boltzmann-Statistik eines Gases von n-Partikeln braucht man (5.55) nur mit der Gesamtzahl n zu multiplizieren, um die Anzahl der Partikel zwischen q und q + dq zu erhalten

$$n(q,T)\,dq \approx n\,\frac{mq}{kT}\, e^{-\frac{mqq}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{8\pi^2 m kT}{h^2} q^2}\right). \tag{5.6}$$

Eine Formel, welche in demselben Temperaturbereich T 10^{-7} ° abs. wie (5.55) gilt. Für die Anzahl zwischen q und q + dq nach der Bose- und Fermi-Statistik erhalten wir aus (3.82) mit (3.83) für geringe Gesamtzahlen n und nicht allzu tiefe Temperaturen

$$n^{B.}_{F.}(q,T) = \Big\{ n\,\frac{mq}{kT}\, e^{-\frac{mqq}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{8\pi^2 m kT}{h^2} q^2}\right)\left(1 \pm \frac{h}{8\sqrt{\pi}}(n-1)(n-2)\frac{m^{3/2}q}{(kT)^{3/2}}\right)$$
$$\pm \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\, n(n-1)\,\frac{h^3 m^{3/2} q^2}{(kT)^{5/2}}\, e^{-\frac{2mqq}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{4\pi^2 m kT}{h^2} q^2}\right)\Big\}\, dq. \tag{5.61}$$

4. Wir bestimmen weiter die mittlere Höhe $\bar{q}$ eines Partikels in unserem Gas von n Partikeln; wir bezeichnen diese mit $\bar{q}$ Btz., $\bar{q}$ B., $\bar{q}$ F. für die Boltzmann-, Bose- oder Fermi-Statistik und erhalten mit

$$\int_0^\infty x\, \psi^2_\mu(x)\, dx = \frac{2}{3}\lambda_\mu$$

$$\int_0^\infty x\, S(x,x;m\beta)\, dx = \int_0^\infty \sum_\mu e^{-\lambda_\mu m\beta}\, x\, \psi^2_\mu(x)\, dx = -\frac{2}{3}\sigma'(m\beta)$$

für die Boltzmann-Statistik nach (3.66)

$$\bar{q}^{Btz} = \alpha \bar{x}^{Btz.} = \alpha \frac{\int_0^\infty x\, S(x,x;\beta)\, dx}{\sigma(\beta)} = -\frac{2}{3}\,\frac{\sigma'(\beta)}{\sigma(\beta)} \tag{5.7}$$

für die Bose- und Fermi-Statistik nach (3.82)

$$\bar{q}^{B.}_{F.} = -\frac{2}{3}\alpha\, \frac{\begin{vmatrix} \sigma'(\beta) & n-1 & 0 & \cdots & 0 \\ \sigma'(2\beta) & \sigma(\beta) & n-2 & \cdots & 0 \\ \sigma'(3\beta) & \sigma(2\beta) & \sigma(\beta) & \vdots & \vdots \\ \sigma'(n\beta) & \sigma([n-1]\beta) & \sigma([n-2]\beta) & \cdots & \sigma(\beta) \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \sigma(\beta) & n-1 & 0 & & 0 \\ \sigma(2\beta) & \sigma(\beta) & n-2 & & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \sigma(n\beta) & \sigma([n-1]\beta) & \sigma([n-2]\beta) & & \sigma(\beta) \end{vmatrix}} \tag{5.71}$$

Die mittlere Höhe eines Partikels ist demnach im Falle der Bose- und Fermi-Statistik von der Gesamtzahl n der Partikel, die den Gasraum

bevölkern, abhängig, im Falle der Boltzmann-Statistik dagegen nicht. Mit (5.49) für die Zustandssumme ist näherungsweise

$$\bar{q}^{\,Bt_2} = \alpha\beta^{-1}\left(1 + \frac{\pi^{1/2}}{6}\beta^{3/2}\right) = \frac{kT}{mg}\left(1 + \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\,\frac{h g m^{1/2}}{(kT)^{3/2}}\right) \qquad (5.72)$$

für die mittlere Höhe eines Partikels nach der quantenmechanischen Boltzmann-Statistik, welche vom ersten Teil $\frac{kT}{mg}$, den auch die klassische Mechanik ergab, erst bei $\beta \gg \frac{1}{100}$, d.h. $T \ll 4.10^{-6}$ ° abs. wesentlich abweicht. Für die Bose- und Fermi-Statistik erhalten wir - in derselben Näherung wie (5.61) -

$$\bar{q}^{\,B.}_{F.} = \alpha\beta^{-1}\left(1 \mp \sqrt{\frac{\pi}{2}}\,\frac{n-1}{6}\,\beta^{3/2}\right) = \frac{kT}{mg}\left(1 \mp \frac{1}{8\sqrt{\pi}}(n-1)\,\frac{h g m^{1/2}}{(kT)^{3/2}}\right) \qquad (5.73)$$

eine Formel, deren Gültigkeitsbereich durch die Forderung, dass das zweite Glied möglichst klein sei, gegen das erste, begrenzt ist; bei wenig Partikeln $n = 10^3$ gilt sie bis zu tieferen Temperaturen $\beta \ll \frac{1}{100}$, i.h. für Luft für $T \gg 4.10^{-6}$ ° abs., bei sehr vielen Partikeln, z.B. $n = 10^{15}$ gilt sie erst für sehr hohe Temperaturen $\beta \ll 10^{-10}$, d.h. $T \gg 400^{\circ}$ abs. Für die Atmosphäre in ihrer Gesamtheit mit ca. $n = 2{,}4 \cdot 10^{25}$ Partikeln über einem cm^2 Grundfläche gelten diese Näherungsformen auch schon bei normaler Temperatur nicht, da viele andere in den Determinanten (5.71) auftretende, schwer zu überblickende Glieder die ersten - (5.73) - überwiegen; der Mangel einer brauchbaren Abschätzung dieser Determinanten macht sich hier bemerkbar. - Die mittlere Höhe $\bar{q}$ eines Partikels ist der mittleren Energie des Gases im homogenen Feld proportional und zwar in allen Statistiken:

$$E = \frac{3}{2}\, n\, mg\, \bar{q} \quad ,$$

was man mit (3.92) direkt an den Determinanten (5.61) bestätigen kann.

§ 6. Mathematischer Anhang

1. Die Differentialgleichung[23] $y'' = 9xy$ (6.0) hat zwei linear unabhängige Lösungen, z.B. $y = j(x)$ und $k(x)$, zwei ganze Transzendente, deren Potenzreihen

$$j(x) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{x^{3m+1}}{m!\,\Gamma(m+\frac{4}{3})} \qquad k(x) = \frac{1}{\sqrt{3}} \sum_{m=0}^{\infty} (3x)^m \sin\tfrac{2}{3}(m+1)\pi\, \frac{\Gamma(\frac{1}{3}m+\frac{1}{3})}{m!} \qquad (6.01)$$

lauten; sie lassen sich durch Bessel-Funktionen[24] ausdrücken:

$$j(x) = \begin{cases} x^{1/2} I_{1/3}(2x^{3/2}) & x \geq 0 \\ -[-x]^{1/2} J_{1/3}(2[-x]^{3/2}) & x \leq 0 \end{cases} \qquad (6.02)$$

$$k(x) = \begin{cases} x^{1/2} K_{1/3}(2x^{3/2}) = \frac{\pi}{\sqrt{3}}\, x^{1/2}\left(I_{-1/3}(2x^{3/2}) - I_{1/3}(2x^{3/2})\right) \\ \frac{\pi}{\sqrt{3}}\,[-x]^{1/3}\left(J_{-1/3}(2[-x]^{3/2}) + J_{1/3}(2[-x]^{3/2})\right) \end{cases} \qquad (6.03)$$

Die Wronski'sche Determinante dieser Fundamentallösungen hat den Wert $j'(x)\,k(x) - j(x)\,k'(x) = \text{const.} = j'(o)\,k(o) - j(o)\,k'(o) = 3/2$, da $j(o) = o$, $j'(o) = \frac{3}{\Gamma(1/3)}k(o) = \frac{\Gamma(1/3)}{2}$, $k'(o) = -3/2 \cdot \Gamma(2/3)$. (6.04)

Sie besitzen in erster Näherung die asymptotischen Ausdrücke

$$j(x) \sim \begin{cases} \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\, x^{-1/4}\, e^{\frac{2}{3}x^{3/2}} & x \text{ gross, positiv} \\ -\frac{1}{\sqrt{\pi}}\,[-x]^{-1/4} \cos\left(\frac{2}{3}[-x]^{3/2} - \frac{5}{12}\pi\right) & x \text{ "}\text{, negativ.} \end{cases}$$

$$k(x) \sim \begin{cases} \frac{\sqrt{\pi}}{2}\, x^{-1/4}\, e^{-\frac{2}{3}x^{3/2}} & x \text{ "}\text{, positiv.} \\ \sqrt{\pi}\,[-x]^{-1/4} \cos\left(\frac{2}{3}[-x]^{3/2} - \frac{\pi}{4}\right) & x \text{ "}\text{, negativ.} \end{cases} \qquad (6.05)$$

Die Ableitungen sind

$$j'(x) = \begin{cases} x\, I_{-2/3}\left(\frac{2}{3}x^{3/2}\right) & x \geq 0 \\ -x\, J_{-2/3}\left(\frac{2}{3}[-x]^{3/2}\right) & x \leq 0 \end{cases}$$

$$k'(x) = \begin{cases} -x\, K_{2/3}\left(\frac{2}{3}x^{3/2}\right) & x \geq 0 \\ \pi\sqrt{3}\, x\left[J_{-2/3}\left(\frac{2}{3}[-x]^{3/2}\right) - J_{2/3}\left(\frac{2}{3}[-x]^{3/2}\right)\right] & x \leq 0 \end{cases} \qquad (6.06)$$

Die Null-Stellen von k(x) seien $-\lambda_\mu$, sie liegen alle auf der negativen reellen x-Achse und besitzen einen Häufungspunkt bei $x \to -\infty$; sie vermitteln eine Produktdarstellung von k(x)

$$k(x) = \frac{\Gamma^1/3}{2}\, e^{-\frac{3\,\Gamma^2/3}{\Gamma^1/3}x} \prod_{\mu=1}^{\infty} \left(1 + \frac{x}{\lambda_\mu}\right) e^{-\frac{x}{\lambda_\mu}} \qquad (6.1)$$

Wir greifen eine bestimmte Null-Stelle $-\lambda_\nu$ heraus, verschieben die Funktion k(x) soweit nach rechts, bis $-\lambda_\nu$ in den Ursprung des Koordinatensystems fällt und finden

$$k(x-\lambda_\nu) = C\, x \prod_{\mu=1}^{\infty}{}'_{(\mu\neq\nu)} \left(1 + \frac{x}{\lambda_\mu - \lambda_\nu}\right) e^{-\frac{x}{\lambda_\mu - \lambda_\nu}} \quad ;$$

da $k(x - \lambda_\nu)$ ja bei $x = 0$ eine Null-Stelle besitzt, hat die Konstante C den Wert $C = k'(-\lambda_\nu)$, ausserdem folgt mit Hilfe der Wronski'schen Determinante (6.03) an der Stelle $-\lambda_\nu$ $\quad k'(-\lambda_\nu) = -\frac{3}{2}\frac{1}{j(-\lambda_\nu)}$, sodass

$$2\, j(-\lambda_\nu)\, k(x-\lambda_\nu) = -3x \prod_{\mu=1}^{\infty}{}'_{(\mu+\nu)} \left(1 + \frac{x}{\lambda_\mu - \lambda_\nu}\right) e^{-\frac{x}{\lambda_\mu - \lambda_\nu}} \qquad (6.2)$$

ist. Eine mit Hilfe einer Laplace-Transformation aus der Differentialgleichung leicht zu erhaltende[26], aber erst durch direkten Beweis exakt rechtzufertigende[27] Integraldarstellung für

$$k(x) = \frac{1}{2}\sqrt{3} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(t^3 + 3xt)}\, dt$$

stellt diese Funktion am natürlichsten dar; dieses Integral für k(x) trat zum ersten Mal in Airy's[28] Untersuchung "On the Intensity of Light in the neighbourhood of a Caustic" auf.

2. Wenn $\varphi_1(x)$ die Differentialgleichung

$$\varphi_1' = V_1(x)\, \varphi_1$$

und $\varphi_2(x)$

$$\varphi_2'' = V_2(x)\, \varphi_2$$

befriedigen, so ist $\varphi = \varphi_1 \cdot \varphi_2$ Lösung[29] der Differentialgleichung 4.Ordnung:

$$\frac{d}{dx}\left\{\frac{1}{V_1(x) - V_2(x)}\left[\varphi''' - 2\left(V_1(x) + V_2(x)\right)\varphi' - \left(V_1'(x) + V_2'(x)\right)\varphi\right]\right\} + \left(V_1(x) + V_2(x)\right)\varphi = 0 \qquad (6.3)$$

Ist $V_1(x) = V_2(x) = V(x)$, so reduziert sie sich auf die 3. Ordnung:

$$\varphi''' - 4\,V(x)\,\varphi' - 2\,V'(x)\,\varphi = 0 \qquad (6.31)$$

Diese Differentialgleichungen gestatten einige wichtige Formeln über die Funktionen j(x) und k(x) zu gewinnen; es sei a) $V_1(x) = g(x-\lambda)$; $V_2(x) = g(x-\mu)$ für solches $\varphi = \varphi_1 \cdot \varphi_2$ gilt

$$\frac{d}{dx}\left[-\varphi''' + 18(2x - \lambda - \mu)\,\varphi' + 18\,\varphi\right] = 81(\lambda - \mu)^2\,\varphi$$

und wir erhalten $$\int \varphi\, dx = \frac{\varphi_1 \varphi_2' - \varphi_1' \varphi_2}{g(\lambda-\mu)} \qquad (6.32)$$

oder es sei b) $V_1(x) = V_2(x) = V(x) = 9x$

für solches $\varphi = \varphi_1 \cdot \varphi_2$ gilt

$$\varphi''' - 36x\varphi' = 18\varphi$$

und es ist

$$\int \varphi\, dx = x\varphi - \frac{1}{9}\varphi_1'\varphi_2' \qquad (6.33)$$

Aus a) folgt speziell für $\varphi = k(x-\lambda)\,k(x-\mu)$

$$\int k(x-\lambda)\,k(x-\mu)\,dx = \frac{1}{g(\lambda-\mu)}\left\{k(x-\lambda)\,k'(x-\mu) - k'(x-\lambda)\,k(x-\mu)\right\} \qquad (6.4)$$

aus b) ebenso für $\varphi = k^2(x-\lambda)$

$$\int k^2(x-\lambda)\,dx = (x-\lambda)\,k^2(x-\lambda) - \frac{1}{9}\,k'^2(x-\lambda) \qquad (6.41)$$

Ist insbesondere $\lambda = \lambda_\mu$, $\mu = \lambda_\nu$ so geben (6.4) und (6.41) die Orthogonalitäts- und Normierungsrelationen für das Orthogonalsystem der $k(x-\lambda_\nu)$ längs des Grundgebiets $0 \le x < \infty$

$$\int_0^\infty k(x-\lambda_\nu)\,k(x-\lambda_\mu)\,dx = \begin{cases} 0 & \lambda_\mu \neq \lambda_\nu \\ 1/g\,k'^2(-\lambda_\nu) = \dfrac{1}{4j^2(-\lambda_\nu)} & \lambda_\mu = \lambda_\nu \end{cases} \qquad (6.42)$$

3. Mit Hilfe der Formel (6.3) und (6.31) findet man weiterhin

$$\int x^n j^2(x)\,dx = \frac{n(n-1)(n-2)}{18(2n+1)} \int x^{n-3} j^2(x)\,dx + \left[\frac{x^{n+1}}{2n+1} - \frac{n(n-1)x^{n-2}}{18(2n+1)}\right] j^2(x) - \frac{x^n}{9(2n+1)}\,j'^2(x) + \frac{nx^{n-1}}{9(2n+1)}\,j(x)j'(x)$$

gültig für alle $n \ge 0$, für $n = 0, 1, 2$ als direkte, für $n \ge 3$ als Rekursionsformeln. Ebenso lässt sich auf obiges Integral durch partielle Integration zurückführen:

$$\int x^n j'^2(x)\,dx = \frac{(n+2)n(n-1)}{2(2n+3)} \int x^{n-2} j^2(x)\,dx - \left\{\frac{9}{2n+3}\,x^{n+2} + \frac{n(n+2)}{2(2n+3)}\,x^{n-1}\right\} j^2(x) + \frac{1}{2n+3}\,x^{n+1} j'^2(x) + \frac{n+2}{2n+3}\,x^n j(x) j'(x)$$

und $\int x^n j(x) j'(x)\,dx = \frac{x^n}{2} j^2(x) - \frac{n}{2}\int x^{n-1} j^2(x)\,dx$.

In diesen Integralen kann an Stelle von

$$j^2(x) \longrightarrow j(x)\,k(x) \longrightarrow k^2(x)$$

$$j'(x)\,j(x) \longrightarrow \left\{\begin{matrix} j(x)k'(x) \\ j'(x)k(x) \end{matrix}\right\} \longrightarrow k'(x)\,k(x)$$

$$j'^2(x) \longrightarrow j'(x)\,k'(x) \longrightarrow k'^2(x)$$

gesetzt werden. Deshalb ist zu erwarten, dass alle Iterationen K_2, K_3, K_4.... des Kerns

$$K_1(x,y) = 6\begin{cases} j(x)\,k(y) & x \le y \\ j(y)\,k(x) & x \ge y \end{cases}$$

wieder in den Kreis dieser Funktionen zurückführen; in der Tat gilt für $x \le y$

$$\frac{1}{6}K_1(x,y) = j(x)\,k(y)$$

$$\frac{1}{6}K_2(x,y) = -\{j'(x)\,k(y) + j(x)\,k'(y)\} + \frac{2}{3}j'^2(0)\,k(x)\,k(y)$$

$$\frac{1}{6}K_3(x,y) = \frac{1}{2!}\{j''(x)\,k(y) + 2j'(x)\,k'(y) + j(x)\,k''(y)\} - \frac{2}{3}j'^2(0)\{k'(x)\,k(y) + k(x)\,k'(y)\}$$
$$+\left(\frac{2}{3}\right)^2 j'^3(0)\,k'(0)\cdot k(x)\,k(y)$$

$$\frac{1}{6}K_4(x,y) = -\frac{1}{3!}\{j'''(x)\,k(y) + 3j''(x)\,k'(y) + 3j'(x)\,k''(y) + j(x)\,k'''(y)\}$$
$$+\frac{1}{2!}\,\frac{2}{3}\,j'^2(0)\{k''(x)\,k(y) + 2k'(x)\,k'(y) + k(x)\,k''(y)\}$$
$$-\left(\frac{2}{3}\right)^2 j'^3(0)\,k'(0)\{k'(x)\,k(y) + k(x)\,k'(y)\} + \left(\frac{2}{3}\right)^3 j'^4(0)\,k'^2(0)\cdot k(x)\,k(y)$$

$$\frac{1}{6}K_5(x,y) = \frac{1}{4!}\{j^{(4)}(x)\,k(y) + 4j'''(x)\,k'(y) + 6j''(x)\,k''(y) + 4j'(x)\,k'''(y) + j(x)\,k^{(4)}(y)\}$$
$$-\frac{1}{3!}\,\frac{2}{3}\,j'^2(0)\{k'''(x)\,k(y) + 3k''(x)\,k'(y) + 3k'(x)\,k''(y) + k(x)\,k'''(y)\}$$
$$+\frac{1}{2!}\left(\frac{2}{3}\right)^2 j'^3(0)\,k'(0)\{k''(x)\,k(y) + 2k'(x)\,k'(y) + k(x)\,k''(y)\}$$
$$-\left(\frac{2}{3}\right)^3 j'^4(0)\,k'^2(0)\{k'(x)\,k(y) + k(x)\,k'(y)\} + \left[\left(\frac{2}{3}\right)^4 j'^5(0)\,k'^3(0) + \frac{1}{2}j'^2(0)\right]k(x)\,k(y)$$

Die Schwierigkeit der Verallgemeinerung dieser Kerne auf $K_n(x,y)$ für beliebiges n wird - erst - bei $K_5(x,y)$ deutlich, wo im letzten Glied zum ersten Mal ein Zusatzkern $\frac{1}{2}\,j'^2(o)\,k(x)\,k(y)$ auftritt. Aber die Resolvente zu K_1

$$K(x,y;\lambda) = K_1(x,y) + \lambda K_2(x,y) + \lambda^2 K_3(x,y) + \cdots$$

lässt sich bestimmen; der Ansatz für $x \le y$

$$\frac{1}{6}K(x,y;\lambda) = j(x-\lambda)\,k(y-\lambda) + A(\lambda)\,k(x-\lambda)\,k(y-\lambda)$$

der in der zu bestimmenden Funktion $A(\lambda)$ den unbekannten Koeffizienten der Glieder $k(x)\,k(y)$ und seiner Ableitungen in den Iterierten K_n Rechnung trägt, gibt mit der Bemerkung, dass mit allen $K_n = o$ an der Stelle $x = y = o$ auch

$$\frac{1}{6}K(0,0;\lambda) = j(-\lambda)\,k(-\lambda) + A(\lambda)\,k^2(-\lambda) = 0$$

sein muss,

$$A(\lambda) = -\frac{j(-\lambda)}{k(-\lambda)}$$

sodass

$$K(x,y;\lambda) = \begin{cases} 6\left[j(x-\lambda)\,k(y-\lambda) - \dfrac{j(-\lambda)}{k(-\lambda)}\,k(x-\lambda)\,k(y-\lambda)\right] & x \le y \\ 6\left[j(y-\lambda)\,k(x-\lambda) - \dfrac{j(-\lambda)}{k(-\lambda)}\,k(x-\lambda)\,k(y-\lambda)\right] & x \ge y \end{cases} \qquad (6.5)$$

wird. Dieser Ansatz für $K(x,y;\lambda)$ befriedigt die Funktionalgleichungen einer Resolvente[5)], womit seine Richtigkeit bestätigt ist. Nachträglich können dann die iterierten Kerne durch

$$K_n(x,y) = \frac{1}{(n-1)!}\lim_{\lambda\to 0}\frac{\partial^{(n-1)}}{\partial\lambda^{(n-1)}}K(x,y;\lambda) \qquad n = 1,2,3\cdots \qquad (6.51)$$

dargestellt und die Beziehungen

$$k(n) = \int_0^\infty K_n(x,x)\,dx = \sum_\mu \frac{1}{\lambda_\mu^n} = \frac{1}{(n-1)!}\lim_{\lambda\to 0}\frac{\partial^{n-1}\,\frac{k'(-\lambda)}{k(-\lambda)}}{\partial\lambda^{n-1}} \qquad (6.52)$$

verifiziert werden. Wir erkennen aus (6.1), dass das Problem der Iteration zu beliebigem Index hier der Interpolation des Differentialquotienten von (6.5) entspricht.

4. Die logarithmischen Ableitungen $y = \frac{j'(x)}{j(x)}$ und $y = \frac{k'(x)}{k(x)}$ genügen einer Riccati'schen Differentialgleichung $y' = 9x - y^2$, die eine Entwicklung von y in eine halbkonvergente Reihe, welche nach Potenzen von $x^{-3/2}$ fortschreitet, ermöglicht:

$$y = a_0 x^{1/2} + \frac{a_1}{x} + \frac{a_2}{x^{5/2}} + \frac{a_3}{x^4} + \frac{a_4}{x^{11/2}} + \cdots$$

Durch Koeffizientenvergleich erhält man rekursiv

$$\frac{3n-1}{2} a_n = 2 a_0 a_{n+1} + 2 a_1 a_n + 2 a_2 a_{n-1} + \cdots + \begin{cases} 2 a_{\frac{n}{2}} a_{\frac{n}{2}+1} & n \text{ gerade} \\ a^2_{\frac{n+1}{2}} & n \text{ ungerade} \end{cases}$$

z. B.
$$a_0 = \pm 3 \qquad a_1 = -\frac{1}{4}$$
$$a_2 = \mp \frac{5}{96} \qquad a_3 = -\frac{5}{192}$$
$$a_4 = \mp \frac{5 \cdot 221}{6 \cdot 96^2} \qquad a_5 = -\frac{10 \cdot 113}{6 \cdot 96^2}$$
$$a_6 = \mp \frac{125 \cdot 3313}{18 \cdot 96^3} \quad \text{etc.}$$

Die Wahl des oberen Vorzeichens gibt $j'(x) / j(x)$, die des unteren

$$\frac{k'(x)}{k(x)} = \sum_{\mu=0}^{\infty} a_\mu x^{\frac{1-3\mu}{2}} = -3x^{1/2} - \frac{1}{4x} + \frac{5}{96} \frac{1}{x^{5/2}} - \frac{5}{192} \frac{1}{x^4} + \frac{5 \cdot 221}{6 \cdot 96^2} \frac{1}{x^{11/2}} - + \cdots \tag{6.6}$$

Die Koeffizienten lassen sich mit Hilfe von Determinanten auch independent darstellen; es gilt für reelle, positive x nach (6.03) und (6.06)

$$\frac{k'(x)}{k(x)} = -3x^{1/2} \frac{K_{2/3}(2x^{3/2})}{K_{1/3}(2x^{3/2})}$$

Die halbkonvergenten asymptotischen Entwicklungen[25] der beiden Mac Donald'schen Zylinder-Funktionen $K_{2/3}(2x^{3/2})$ und $K_{1/3}(2x^{3/2})$ schreiten nach Potenzen von $x^{-3/2}$ fort; Division beider Reihen ergibt die Koeffizienten a_μ in Determinantengestalt:

$$a_\mu = -3 \frac{(-1)^\mu}{4^\mu} \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ (2/3,1) & (1/3,1) & 1 & \cdots & 0 & 0 \\ (2/3,2) & (1/3,2) & (1/3,1) & \cdots & 0 & 0 \\ (2/3,3) & (1/3,3) & (1/3,2) & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ (2/3,\mu-1) & (1/3,\mu-1) & (1/3,\mu-2) & \cdots & (1/3,1) & 1 \\ (2/3,\mu) & (1/3,\mu) & (1/3,\mu-1) & \cdots & (1/3,2) & (1/3,1) \end{vmatrix} \tag{6.7}$$

Dabei bedeutet

$$(\nu,\mu) = \frac{\Gamma(\nu+\mu+1/2)}{\mu!\,\Gamma(\nu-\mu+1/2)} .$$

Zum Schluss möchte ich meinen verehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. E. Schrödinger und Herrn Prof. Dr. M. von Laue für die Anregung zu dieser Arbeit und die weitere Förderung meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Literaturverzeichnis

1. J.v.Neumann: a) Math.Grundlagen der Quantenmechanik S.10-15.
   b) Actualités sientifiques en industrielles 229.
2. P.Jordan: Zs.f.Phys. 40, 809; 44,1.
   P.A.M.Dirac: Proc.Roy.Soc. 113, 621.
3. G.E.Uhlenbeck; L.Gropper: Phys.Rev.41, 79.
4. E.Schrödinger: Abhandlungen zur Wellenmechanik
5. Courant-Hilbert: Methoden der math.Phys.I.Aufl.S.121 ff.
6. G.H.Hardy, M.Riesz: The General Theory of Dirichlet-Series, Cambridge, 1915.
7. E.T.Whittaker-G.N.Watson: Modern Analysis, p.265 ff.
8. Bohr-Cramér: Enzykl.d.math.Wissenschaften,II.C 8, 748 ff.
   S.Bochner: Vorlesungen über Fourier'sche Integrale, 1932, S.145 ff.
9. F.Bloch: Zs.f.Phys. 74, 306 und Anm.2.
10. J.v.Neumann: Göttinger Nachrichten, 1927, 273.
    J.C.Slater: Phys.Rev. 38, 237.
11. W.Heisenberg: Zs.f.Phys. 38, 411, 1926.
    P.A.M.Dirac: Proc.Roy.Soc. 112, 661, 1926.
12. Hellinger-Toeplitz: Encykl.d.math.Wiss. II,C 13, S.1385 u.1508.
13. Bürklen: Math.Formelsammlung, S.48/49, 1915.
14. E.Schrödinger: Phys.Zs. 27, 95; 1926.
15. H.Fowler: Statistische Mechanik, S.560.
16. H.Weyl: Math.Ann.68, 267; 1910.
17. G.N.Watson: Theory of Besselfcts. 751, Sp.$s_n = 2\lambda_n^{3/4}$.
18. G.Stokes: Math.-Phys.Papers, IV, 77.
19. B.Airy: Trans.Cambr.Phil.Soc. VIII, 1849,p.599.
20. E.H.Kennard: Zs.f.Phys. 44, 326.
21. G.A.Campbell-R.M.Foster: Fourierintegrals for practical applications,1931.
22. G.E.Uhlenbeck-L.S.Ornstein: Phys.Rev. 36, 823.
23. G.N.Watson: Theory of Besselfcts. p. 97.
24. " " " " p. 45 u.77 ff.
25. " " " " p. 198-203 u.Anm.17.
26. C.G.Darwin: Proc.Roy.Soc. 117, 258; 1927.
27. Stolz: Doppelintegrale. Bd.III, 26-30.
28. B.Airy: Trans.Cambr.Phil.Soc.VI, 379-402; 1838.
29. Appell: Comptes Rendues XCI, 1880, p.211-214.

Lebenslauf

Ich, Walter Kofink, bin am 23. November 1907 in Crispenhofen O.A.Künzelsau in Württemberg geboren als Sohn des Dr.Heinrich Kofink, heutigen Professors am evangelischen Lehrerseminar in Nürtingen und seiner Ehefrau Lucie, geb.Ehmann. Am Ende meiner Schulzeit, die ich in Künzelsau, Nürtingen, Esslingen und Stuttgart verbrachte, erhielt ich im Frühjahr 1926 das Reifezeugnis am Dillmann-Realgymnasium in Stuttgart. Danach studierte ich Mathematik und Physik in Tübingen, München und Berlin; in Berlin wandte ich mich insbesondere dem Studium der theoretischen Physik zu, dem Gebiet, welchem auch die vorliegende Dissertation angehört.

Ich besuchte Vorlesungen bezw. Praktika folgender Dozenten:

In Mathematik: Bieberbach, Carathéodory, Feigl, Hammerstein, Hopf, Kamke, Knopp, Kommerell, Perron, E. Schmidt.
In Physik: Gerlach, Hettner, v.Laue, London, Ott, Planck, Pringsheim, Schrödinger, Sommerfeld, W. Wien, Wigner.
In Chemie: Meisenheimer.
In Philosophie: Liebert, Köhler, Reichenbach.

Herstellung: VDI - Verlag G.m.b.H., Berlin NW 7